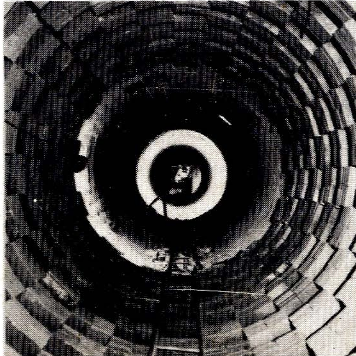
Les ciments



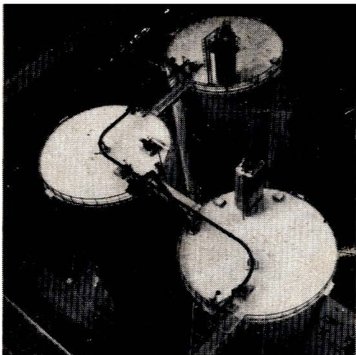
















SPECIAL O

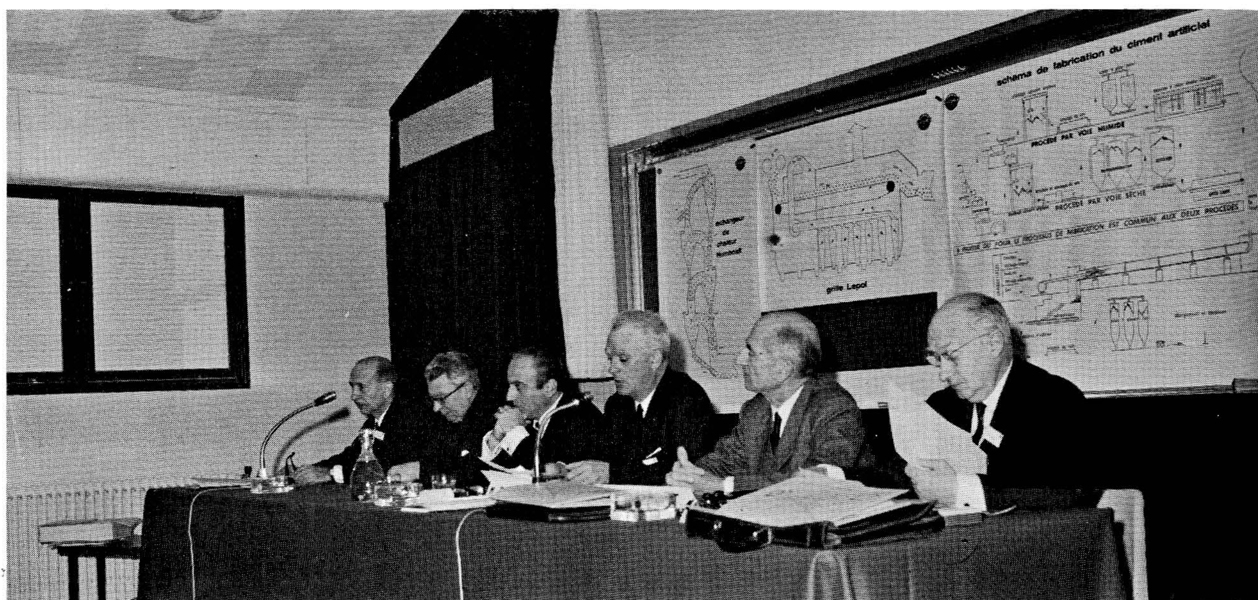
LES CIMENTS

sommaire

BULLETIN DE LIAISON DES LABORATOIRES ROUTIERS

SPÉCIAL O

Ministère de l'Equipement et du Logement - Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
58 Bd Lefebvre - 75-Paris 15e - Juin 1970



Vue de la tribune — de gauche à droite : M. Campana, Directeur Départemental de l'Équipement du Loir-et-Cher ; M. le Maire Blois ; M. Bertrand, Chef de Cabinet, représentant le Préfet du Loir-et-Cher ; M. Pasquet, Directeur du L.C.P.C. ; M. l'Inspec Général Arribehaute ; M. Lafuma, Vice-Président du C.E.R.I.L.H.



Vue de l'Assemblée.

Présentation

R. PELTIER
Directeur Général du Centre d'Etudes et de Recherches
de l'Industrie des Liants Hydrauliques (C.E.R.I.L.H.)

A. PASQUET
Directeur du Laboratoire Central
des Ponts et Chaussées (L.C.P.C.)

Organisées par le L.C.P.C., le C.E.R.I.L.H. et la profession cimentière, deux journées d'études et de discussions se sont déroulées au Laboratoire Régional de Blois au mois de mars 1969. Elles avaient pour objet, à la fois, de faire le point des progrès effectués ces dernières années dans le domaine de la fabrication des ciments et dans celui des techniques d'analyses et de procéder à un échange de vues entre les spécialistes de la profession cimentière et ceux de l'administration ; les premiers ont exposé les principaux problèmes posés par la fabrication du ciment, les seconds ont fait connaître les desiderata et les critiques des utilisateurs.

Le présent numéro spécial du Bulletin de Liaison des Laboratoires Routiers regroupe les communications faites au cours de ces journées, avec une synthèse des discussions et des conclusions qui ont pu être tirées.

Ces discussions prennent une importance particulière à une époque où on assiste à une véritable mutation *de l'Industrie Cimentière :*

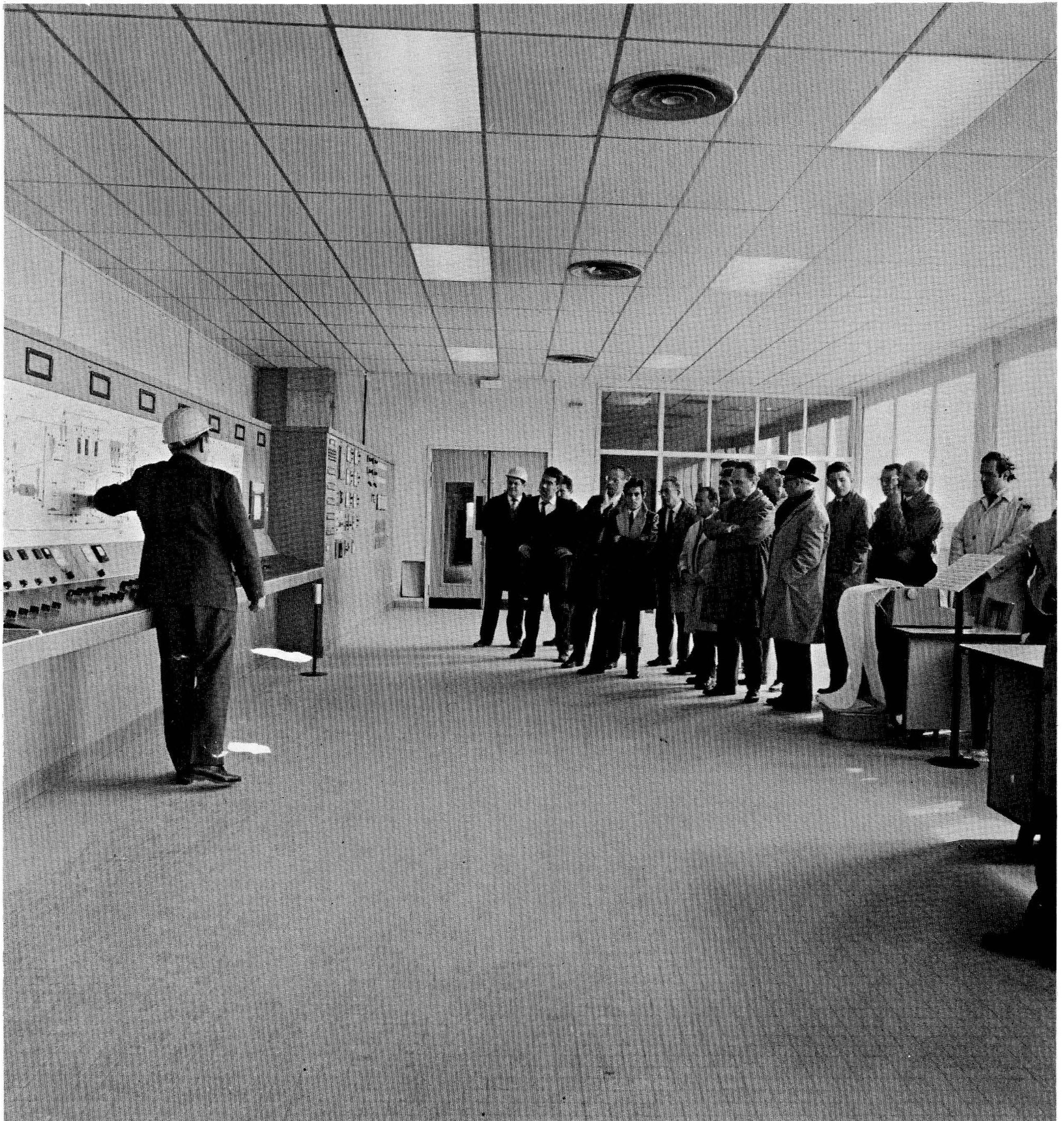
- *d'une part dans les procédés de fabrication qui sont de plus en plus automatisés et font appel aux ordinateurs et à de nouvelles techniques d'échantillonnage et d'analyses ;*
- *d'autre part dans le contrôle et l'étude scientifique des produits où l'on constate une intervention diversifiée des méthodes scientifiques les plus modernes : microscope électronique, sonde de Castaing, méthodes thermiques fines, fluorescence et diffraction de rayons X, spectrométrie.*

Les journées de Blois ont été particulièrement fructueuses : la raison principale semble en être le climat de franche coopération qui s'est établi à cette occasion entre spécialistes des divers laboratoires.

Nous souhaitons très vivement que cette étroite collaboration se poursuive à l'avenir. Notamment, la révision de la normalisation française des ciments, dans le cadre de l'harmonisation prévue par la Commission Permanente du Marché Commun, sera l'occasion de mettre prochainement en pratique cet esprit de coopération, ainsi que les progrès réalisés dans les divers domaines.

Nous espérons également pouvoir organiser de nouveau dans l'avenir d'autres journées des ciments, afin de mesurer les progrès accomplis dans la connaissance des ciments et dans leur fabrication, et d'y associer les divers utilisateurs.

Nous tenons enfin à remercier tous ceux qui, en participant à l'organisation matérielle ou en préparant et en présentant des communications, ont assuré le succès de ces journées. Nous remercions particulièrement le SYNDICAT NATIONAL DES FABRICANTS DE CIMENTS ET DE CHAUX *qui a beaucoup aidé les* LABORATOIRES DES PONTS ET CHAUSSÉES, *et spécialement le* LABORATOIRE RÉGIONAL DE BLOIS *dans la préparation de ces journées, ainsi que la* SOCIÉTÉ DES CIMENTS DE LA LOIRE *qui a organisé une intéressante visite de l'usine de Villiers-au-Boin pour l'ensemble des participants.*



Salle de contrôles centralisés.

Résumé à l'intention des praticiens

Le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, avec le concours du Centre d'Études et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques et du Syndicat National des Fabricants de Ciments et de Chaux, a organisé, au mois de mars 1969, au Laboratoire Régional de Blois, une réunion pendant laquelle ont été exposés les progrès réalisés dans le domaine de la fabrication des ciments et dans celui de leur analyse chimique et minéralogique.

Nous avons jugé utile de résumer ci-après, à l'intention des praticiens, les points les plus importants des différentes communications présentées au cours de cette réunion, dont les articles qui suivent donnent le texte intégral.

S'ils n'ont pas la possibilité de lire l'ensemble des communications, nous leur conseillons, en plus de ce résumé, de prendre connaissance des textes suivants : « Les ciments, généralités, caractéristiques, action du milieu » par M. Lafuma ; « La fabrication des ciments » par MM. Bosc et Rabot ; « Normalisation et réglementation des ciments » par MM. Lezy et Parey.

Les ciments, généralités, caractéristiques, action du milieu

L'exposé de M. Lafuma rappelle les généralités sur la composition des ciments et leur comportement vis-à-vis des agents extérieurs.

Le rôle des constituants minéralogiques des ciments portlands (silicate di- et tricalcique, aluminate tricalcique et ferroaluminate tetracalcique) est évoqué :

- résistances finales fonction de la teneur en silicate tricalcique,
- problèmes d'altération posés pour l'aluminate tricalcique,

L'hydratation des ciments portlands et les principales théories (Le Chatelier, Michaelis) s'y rapportant, sont décrites.

M. Lafuma expose ensuite les caractéristiques des ciments composés et les propriétés des ciments de laitier. L'intérêt économique des agents et les propriétés de résistance à l'altération par diverses eaux agressives des ciments de laitier sont mis en évidence.

Le problème des ciments alumineux et des précautions d'emploi à observer est également abordé.

Les perspectives d'amélioration des connaissances sur la minéralogie et l'hydratation des ciments sont décrites par M. Lafuma.

La fabrication des ciments

MM. Rabot et Bosc font le point des progrès réalisés ces dernières années dans la fabrication des ciments. Ces progrès portent principalement sur les points suivants :

- régulation de la composition des crus par la technique de la « préhomogénéisation » et de la prospection systématique des carrières,
- automatisation de la conduite des fours par l'utilisation d'ordinateurs en ligne,
- utilisation d'échantillonneurs automatiques à divers stades de la fabrication et de technique d'analyse rapide (fluorescence X).

D'autres progrès ont été réalisés dans la recherche de l'abaissement du bilan thermique de la fabrication. Ces économies ont été recherchées dans la diminution des quantités d'eau à évacuer lors de la cuisson (évolution vers les voies semi-sèches et sèches).

L'analyse physico-chimique des ciments

MM. Voïnovitch et Louvrier exposent les principes des diverses techniques d'analyse physico-chimique applicables à la détermination des éléments contenus dans les ciments.

Il s'agit :

- desméthodes classiques d'analyse chimique : complexométrie, volumétrie, gravimétrie, potentiométrie, etc. Une combinaison judicieuse permet d'analyser, en un seul poste de travail (une journée), 5 à 7 ciments,
- de l'utilisation de la fluorescence X, utilisation des quantomètres,
- de spectographie d'émission,
- de l'absorption atomique.

Certaines méthodes très récentes (thermométrie) sont également évoquées.

La correspondance entre les résultats de ces diverses méthodes et leur précision est mise en évidence. L'expérience montre qu'il est possible d'obtenir des résultats quasi identiques entre :

- l'analyse chimique classique (méthode rapide du LCPC),
- la fluorescence X,
- l'absorption atomique,
- la thermométrie.

Hall de préhomogénéisation



Roue – pelle de reprise
dans un hall
de préhomogénéisation.

Les exposés suivants concernent l'utilisation des rayons X et de la microsonde pour préciser la composition et la minéralogie des ciments.

Principe de l'utilisation des rayons X

M[me] MILLET rappelle les principes de la diffraction des rayons X permettant de définir les minéraux présents dans un corps composé et de les doser dans certaines conditions (méthode de l'étalon interne). Elle décrit principalement l'application de cette méthode au dosage de l'aluminate tricalcique dans les ciments. Il en ressort que des différences sensibles existent entre les résultats obtenus par diffraction de rayons X et le calcul de la composition minéralogique selon Bogue. Ces différences paraissent dues principalement au degré variable de cristallisation de l'aluminate tricalcique.

Utilisation de la fluorescence X automatique

M. VON EUW consacre son exposé à l'utilisation des appareils de fluorescence X, hautement automatisés, associés à des ordinateurs, pour la conduite et la régulation d'usines modernes. Il s'agit de réaliser un mélange automatique des matières premières à partir des résultats d'une analyse continue des mélanges crus. Certaines difficultés existent : fabrication des « perles », finesse suffisante des poudres pour l'utilisation de pastilles, correction des effets inter-éléments. Ces difficultés peuvent être maintenant considérées comme résolues puisque des usines sont en cours d'automatisation suivant ce principe.

Cristallographie des constituants du clinker de ciment portland

M[me] REGOURD décrit les résultats des études cristallographiques sur les constituants du ciment portland : les quatre principaux constituants C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF se trouvent sous forme de solutions solides dont les réseaux sont identiques ou très semblables à ceux des composés purs. La connaissance actuelle de la structure et du polymorphisme des minéraux du clinker est liée à l'emploi simultané de plusieurs techniques de haute résolution : diffraction de rayons X à haute température, microanalyse thermique différentielle, spectroscopie infrarouge, microscopie optique et électronique, analyse à la microsonde électronique.

C_3S pur présente, depuis la température ambiante jusqu'à 1100 °C, six formes allotropiques, toutes très voisines de la forme trigonale, stable à haute température. Les alites du clinker cristallisent généralement dans les formes monoclinique et trigonale du C_3S.

Par contre, les cinq formes de C_2S sont différentes. Les réseaux cristallins sont distincts et l'empilement des motifs structuraux change d'une variété à l'autre. Les bélites cristallisent généralement dans des formes β modifiées, plus rarement sous les formes α' et α.

La structure cubique de C_3A n'est pas déterminée. L'aluminate tricalcique forme des solutions solides avec les aluminoferrites de la phase interstitielle C_2 (A,F). Une phase microcristallisée ou vitreuse apparaît quand la température de clinkérisation est élevée, la trempe rapide, le rapport $A/F > 1$.

Les propriétés hydrauliques des constituants du clinker sont liées à leur structure cristalline : coordination irrégulière des ions Ca et présence de trous dans le réseau.

Toutes les formes de C_3S pur présentent une réactivité comparable. Cependant, des distorsions de réseau dues à la nature des ions étrangers et la présence de dislocations peuvent modifier le pouvoir hydraulique des alites.

Les cinq formes de C_2S ont des propriétés hydrauliques différentes. En stabilisant les variétés β, α', α de C_2S, les composés mineurs présents dans le clinker font varier la cinétique d'hydratation et les propriétés de la bélite.

La microsonde de Castaing

M. TERRIER évoque ensuite les très grandes possibilités offertes par la microsonde de Castaing (microanalyseur à sonde électronique).

L'analyse de cristaux d'alite (3 CaO, SiO_2 avec impuretés) industriels au moyen de la microsonde montre que le silicate renferme, en plus du calcium, du silicium et de l'oxygène, un peu plus de 1 % de Al_2O_3 et des quantités de Fe_2O_3 et MgO proportionnelles aux teneurs en Fe_2O_3 et MgO du clinker. L'étude des bélites (sensiblement 2 CaO, SiO_2) montre que ce silicate renferme environ 5 % d'oxydes mineurs. L'aluminium et le fer se lient en partie aux silicates et, de même, une petite quantité de silice s'incorpore aux aluminates.

Au cours de l'hydratation du ciment, la limite primitive des grains de silicate évolue sans disparaître, elle sépare les hydrates topochimique * des hydrates interstitiels. C'est aussi, dans une certaine mesure, ce qui se passe pour le laitier de haut fourneau. Les cendres pouzzolaniques réagissent dans les pâtes pour donner des silicates hydratés tandis qu'une partie de l'alumine cristalise dans les interstices sous forme d'aluminate.

Dosage des constituants secondaires dans les ciments composés

M. MUSIKAS décrit ensuite la méthode de séparation et de dosage des constituants secondaires (laitier, cendres, pouzzolanes), dans les ciments composés.

La centrifugation de la fraction 50/63 μ des ciments

* C'est-à-dire dont la forme et l'emplacement sont très proches de ceux des grains de constituants anhydres.

dans des liqueurs lourdes de densité variable, permet de séparer les divers constituants. Le dosage d'un élément spécifique (soufre des sulfures pour les laitiers, fer substitué à la silice et à la chaux pour les clinkers), permet de calculer les proportions de chaque constituant dans le mélange initial.

La formule de Bogue a 40 ans

M. DELOYE évoque tout d'abord l'influence des écarts d'analyse chimique sur le calcul des teneurs potentielles en C_3A, C_3S, C_2S et C_4AF. L'analyse rationnelle des clinkers est ensuite abordée : il s'agit de déterminer, par une méthode chimique directe, l'alite et la bélite dans un clinker. En particulier, la mise en solution des silicates dans l'acide salicylique en milieu méthanol donne de très bons résultats. La dissolution sélective de C_3A paraît poser des problèmes plus délicats.

Méthodes thermiques d'analyse

M. LONGUET décrit les possibilités des méthodes thermiques dans la chimie des ciments. Ces méthodes sont les suivantes :

- calorimétrie adiabatique ou isotherme, donnant des résultats très intéressants lorsqu'il s'agit de béton de masse ou lorsqu'on étudie la cinétique de l'hydratation,
- analyse thermique directe,
- analyse thermique différentielle (ATD) utilisée par exemple pour l'étude de la recalescence ** des laitiers et celle de la caractérisation des diverses formes polymorphiques des silicates,
- analyse thermo-pondérale (ATP), employée par exemple pour le dosage des sulfates et de la phase alumino-ferritique.

** Étude de la dévitrification des laitiers par phénomène thermique.

Le dosage du gypse et du plâtre dans les ciments par thermogravimétrie

M. BERNARD montre en particulier que, d'après les analyses réalisées, le plâtre n'est jamais absent dans le ciment.

La spectrométrie infrarouge appliquée à l'étude des ciments

M. BARON rappelle que cette technique permet d'identifier les phases et leur modification de structure lors de l'hydratation. Des informations sont également obtenues sur la nature des liaisons de l'eau avec le réseau cristallin.

L'hydratation des ciments portlands

M. SIERRA évoque les différentes étapes de la prise et du durcissement des ciments hydratés, ainsi que les diverses théories concernant l'hydraulicité. Il décrit particulièrement l'hydratation des silicates calciques et la formation du gel tobermoritique, observée à l'aide d'un microscope à balayage (Stéréoscan). Les problèmes de l'origine de la cohésion et du rôle de l'eau sont également exposés.

Normalisation et réglementation des ciments

Enfin, MM. LÉZY et PAREY font un rappel de la normalisation et de la réglementation concernant les liants hydrauliques.



Carrière de Gargenville.

Les ciments, généralités, caractéristiques, action du milieu

LES ciments sont des poudres qui, gâchées avec de l'eau en pâte plus ou moins épaisse, durcissent sous la seule influence de l'eau ; ils peuvent agglomérer une forte proportion de matières inertes, sables, graviers et cailloux, et donner ainsi les mortiers et les bétons.

La tendance française, pour des raisons à la fois techniques et économiques, est d'utiliser, dans la plus large mesure, avec un constituant principal, le clinker-portland, des constituants secondaires comme les laitiers de haut fourneau ou les pouzzolanes, les cendres volantes de centrales thermiques, par exemple.

Ces constituants doivent présenter des propriétés soit hydrauliques, soit pouzzolaniques :

– les propriétés hydrauliques correspondant à l'aptitude d'un produit à faire prise et à durcir en présence d'eau avec formation de composés stables,

– les propriétés pouzzolaniques correspondant à l'aptitude d'un produit à fixer la chaux à la température ordinaire, en présence d'eau, et à former des composés ayant des propriétés hydrauliques.

Ce sont précisément les mélanges de chaux éteinte et de cendres volcaniques pouzzolaniques qui ont constitué les premiers ciments mis en œuvre par les Romains. L'étape suivante n'a été franchie qu'au début du 18e siècle avec la reconnaissance des qualités particulières des chaux hydrauliques, dont le durcissement a été expliqué par Vicat, par la présence d'argile dans le calcaire utilisé. Vicat a d'ailleurs indiqué dans quelles conditions on pouvait obtenir le produit réalisé ensuite, industriellement mais empiriquement, par l'Anglais Aspdin (1824), produit qui est notre portland.

Le pas décisif dans la connaissance scientifique de la constitution du portland et du mécanisme de son durcissement a été franchi avec la thèse de Le Chatelier (1887) et les études de Rankin (1915) sur le diagramme triangulaire SiO_2-Al_2O_3-CaO.

Clinker-portland

Ce clinker est un produit renfermant, en majeure partie, des silicates de calcium, obtenu par cuisson jusqu'à fusion partielle (clinkérisation) d'un mélange dosé et homogénéisé de matières constituées principalement de chaux (CaO), de silice (SiO_2) et, en proportions moindres, d'alumine (Al_2O_3) et d'oxyde de fer (Fe_2O_3) ; il présente des propriétés hydrauliques.

La régularité de la composition du clinker est obtenue par le contrôle continu des matières premières (calcaire, calcaire marneux, argile, bauxite, pyrite...) dont on combine les proportions de manière à obtenir un mélange final de composition convenable.

H. LAFUMA
Vice-Président du C.E.R.I.L.H.
Professeur au C.N.A.M.

Les plus fortes résistances mécaniques rapides sont obtenues pour les compositions :

$$x\ (3\ CaO,\ SiO_2) + y\ (3\ CaO,\ Al_2O_3) + z\ (4\ CaO,\ Fe_2O_3,\ Al_2O_3)$$

avec prédominance marquée de silicate.

Les supers ont à peu près exactement la composition limite ; une cuisson aussi poussée que possible rend les combinaisons pratiquement complètes. Dans les portlands ordinaires, on se tient à une proportion de chaux légèrement inférieure, pour éviter la présence de chaux libre qui peut donner un ciment gonflant ; la silice est alors partiellement combinée sous forme de silicate bicalcique et la somme des silicates de calcium représente en moyenne 75 % du total, variant suivant les cas de 65 à 90 %.

Les composés présents dans le clinker ne sont pas les combinaisons pures indiquées, silicates, aluminate et aluminoferrite, mais des composés renfermant de petites quantités d'éléments étrangers (alumine, magnésie, alcalis, etc.) et répondant aux appellations :

alite, 3 CaO SiO_2, constituant principal, en cristaux incolores faiblement biréfringents ;

phase interstitielle : 4 CaO, Fe_2O_3, Al_2O_3, et 3 CaO, Al_2O_3, pour l'excédent d'alumine par rapport à l'alumino-ferrite ;

bélite, enfin, 2 CaO, SiO_2, s'il n'y a pas assez de chaux pour transformer toute la silice en silicate tricalcique.

On peut, de cette manière, calculer approximativement les proportions de ces différents composés dans un ciment portland, après avoir déterminé expérimentalement la chaux libre et défalqué la chaux fixée par l'anhydride sulfurique (gypsage). Il ne faut pas oublier qu'une faible proportion du clinker peut conserver l'état vitreux.

La limite en chaux L est donnée par la formule de Lea et Parker :

$$L = 2{,}8\ SiO_2 + 1{,}18\ Al_2O_3 + 0{,}65\ Fe_2O_3$$

qui exprime la teneur maximale en CaO susceptible de se combiner totalement pour une composition donnée en SiO_2, Al_2O_3 et Fe_2O_3.

Le degré de saturation en chaux $\frac{C}{L}$ d'un clinker est le rapport de la teneur en CaO à la limite L ; il est généralement compris entre 0,90 et 0,95.

Le degré de combinaison de la chaux est le rapport $\frac{C - c}{L}$, où C est la chaux combinée et c la chaux libre.

Enfin le fabricant se préoccupe également du module alumino-ferrique $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ et du module silicique $\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$.

Il ne sera pas question ici des problèmes de fabrication développés ailleurs par MM. Rabot et Bosc.

Laitiers de haut fourneau

Les laitiers sont des matières siliceuses obtenues par fusion au cours de différents traitements industriels visant principalement l'extraction ou la purification des métaux. Ils ne sont jamais l'objet d'une fabrication spéciale, mais seulement des sous-produits d'autres fabrications.

En métallurgie, les laitiers jouent un double rôle ; ils agissent comme fondant et comme épurateur. Comme fondant, ils servent à séparer des métaux les gangues ou matières étrangères qui les accompagnent dans leurs minerais ; comme épurateur, les laitiers contribuent à l'affinage du métal, à l'élimination de certaines impuretés, le soufre et le phosphore par exemple, si dangereux pour le fer.

La composition moyenne des laitiers de haut fourneau, employés en cimenterie, est assez variable, mais reste comprise entre les limites :

SiO_2 : 25 à 30 % ; Al_2O_3 : 13 à 20 % ; CaO : 45 à 50 % ; par exemple SiO_2 : 30 %, Al_2O_3 : 15 %, CaO : 45 %, avec 10 % de magnésie, oxyde de fer, de manganèse, soufre, alcalis, etc. Ces laitiers se rapprochent donc, pour une partie d'alumine, de deux parties de silice et trois parties de chaux.

Dans de tels laitiers, refroidis lentement et cristallisés, on a pu identifier la gehlénite, 2 CaO, Al_2O_3, SiO_2, et le silicate bicalcique qui les rend fusants.

Mais pour être utilisables en cimenterie les laitiers doivent avoir, de plus, une structure physique convenable : le laitier doit être fortement trempé ; pratiquement, il est granulé par projection dans un violent courant d'eau froide, car il faut un refroidissement très brusque pour empêcher la cristallisation d'un mélange fortement basique comme le laitier utilisé en cimenterie, qui est, de ce fait, difficile à granuler.

L'activité du laitier granulé provient de ce que, trempé, il conserve l'état physico-chimique vitreux, qu'il possédait à chaud, c'est-à-dire qu'il est thermodynamiquement instable à la température ordinaire et possède une énergie chimique plus élevée que le laitier refroidi lentement et cristallisé.

Pouzzolanes

Les pouzzolanes sont des produits naturels, d'origine volcanique, essentiellement composés de silice, d'alumine et d'oxyde de fer. Elles sont employées en cimenterie pour leurs propriétés pouzzolaniques et on peut leur assimiler, pour cet emploi, d'autres produits naturels ou artificiels possédant des propriétés pouzzolaniques.

On sait que les Romains, grands bâtisseurs, furent les inventeurs des liants hydrauliques : ils utilisaient des mélanges de chaux éteinte et de pouzzolanes, ces dernières remplacées par de la brique pilée dans le sud de la Gaule.

En cimenterie moderne on remplace la chaux éteinte par le clinker-portland ; en France, on a fabriqué des ciments aux pouzzolanes avec de l'argile cuite, de la gaize torréfiée mais, depuis quelques années, on utilise à grande échelle (environ un million de tonnes par an) des cendres volantes pouzzolaniques de centrales thermiques — c'est-à-dire des résidus de combustion de la houille - constituées de particules fines, transportées par les fumées et recueillies dans des dépoussiéreurs.

Les cendres, produites aux environs de 1 500 °C, sont constituées d'une matière minérale vitreuse contenant en majeure partie de la silice et de l'alumine. Les grains comprennent des billes

pleines, des billes creuses et des micromâchefers dont les dimensions s'échelonnent de 3 à 100 microns ; leur finesse est donc voisine de celle des ciments courants.

Voici, pour fixer les idées, les compositions chimiques approximatives des constituants examinés des ciments :

	Clinkers portlands	Laitiers de haut fourneau	Pouzzolanes crues	Cendres volantes
SiO_2	19 à 25 %	25 à 30 %	43 à 53 %	42 à 50 %
Al_2O_3	2 à 8	13 à 20	17 à 20	16 à 30
Fe_2O_3 + FeO	1 à 5	2 à 5	5 à 10	5 à 10
CaO	62 à 67	45 à 50	4 à 11	2 à 4
MgO	0 à 3	1 à 4	1 à 3	1 à 2
alcalis	0,2 à 1,3	≈ 1	≈ 5 à 8	≈ 5
perte au feu	—	—	7 à 9 (H_2O et CO_2)	(imbrûlés)

DIVERS TYPES DE CIMENTS

Après ces indications sur les constituants des ciments, seront passés en revue très rapidement les nombreux types de ciments, proprement dits, fabriqués en France.

Un ciment est caractérisé par sa catégorie : portland, laitier au clinker, alumineux, etc. et par ses résistances à la compression à 2, 7 et 28 jours d'âge, sur éprouvettes en mortier normal, conformément à la norme NF P 15-301 ; on a ainsi les classes :

200 - 355 - 500 bars
160 - 315 - 400 bars
- 210 - 325 bars
- 160 - 250 bars
- 100 - 160 bars

mais, dans la symbolisation, seul figure le dernier nombre qui représente la résistance à 28 jours ; exemple : portland 400.

La plupart des produits doivent être conformes à une norme (série NF P 15 302 à 312) et, après contrôle satisfaisant, reçoivent la marque de conformité NF-VP.

Ciments portlands

Les ciments portlands sont classés, d'une part en fonction de l'absence ou de la présence de constituant secondaire, et, à l'intérieur de cette classification, suivant la nature et la proportion du ou des constituants secondaires et, d'autre part, suivant leur classe de résistance.

Ciments portlands sans constituant secondaire

Ces ciments résultent de la mouture de clinkers-portlands avec adjonction d'une petite quantité (≈ 5 %) de gypse.

Il n'y a aucune différence essentielle entre les portlands 500, 400 et 325 ; les derniers ont d'ailleurs bénéficié des progrès réalisés pour les premiers ; la transition est insensible et beaucoup de 325 commerciaux sont en réalité des 400, voire des 500.

Le durcissement des ciments portlands se fait avec mise en liberté d'une proportion importante d'hydrate de chaux, $Ca(OH)_2$, provenant de l'hydrolyse des silicates ; il en résulte que des ciments résistent relativement mal aux actions chimiques fortement agressives. Mais on peut pallier ce défaut en corrigeant convenablement la composition ; c'est ainsi que l'on réalise les ciments portlands résistant aux sulfates, par exemple en limitant à une faible valeur, ou en annulant, la teneur du clinker en aluminate tricalcique 3 CaO, Al_2O_3, ou encore en utilisant des matières premières riches en silice et très pauvres en alumine.

Les ciments blancs sont obtenus par cuisson de matières premières très pures, exemptes notamment d'oxyde de fer et, au cours de leur élaboration, à l'abri des souillures éventuelles par les cendres de combustibles solides ; ils peuvent subir un traitement physico-chimique spécial.

Ciments portlands avec constituants secondaires

Ces ciments résultent de la mouture de clinker-portland et 15 $\pm$ 5 parties d'un constituant secondaire actif et d'une petite quantité ($\approx$ 5 %) de gypse.

On a ainsi les ciments portlands au laitier, aux cendres, aux pouzzolanes et, éventuellement, à des mélanges de constituants secondaires.

Les conditions de fabrication et d'utilisation des ciments portlands avec constituant secondaire sont les mêmes que celles des ciments portlands sans constituant secondaire.

Ciments portlands de fer.

Ces ciments résultent de la mouture, toujours avec une petite quantité de gypse, d'un mélange de 65 à 75 parties de clinker-portland et de 35 à 25 parties de laitier granulé de haut fourneau.

Le ciment portland de fer, où la teneur en clinker-portland est encore nettement prépondérante, est, lui aussi, assimilable au portland et peut être utilisé dans les mêmes conditions pratiquement sans plus de précautions.

Ciments métallurgiques mixtes

Ces ciments résultent de la mouture, avec une petite quantité de gypse, d'un mélange en parties égales de clinker-portland et de laitier granulé de haut fourneau.

Le ciment métallurgique mixte fait la transition avec les ciments à prépondérance de laitier qui vont être examinés.

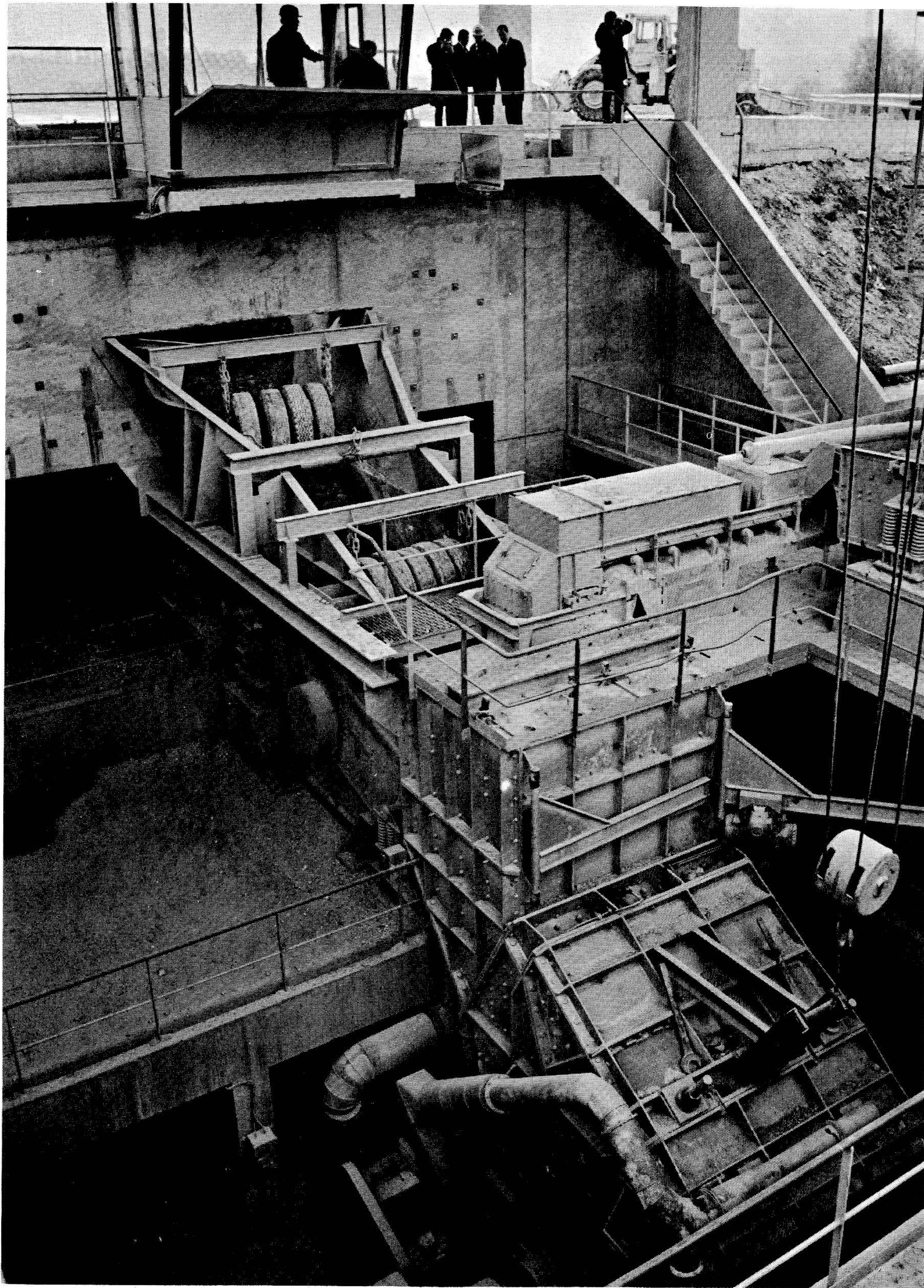
Ciments de haut fourneau

Ces ciments résultent de la mouture de 25 à 35 parties de clinker-portland et de 75 à 65 parties de laitier granulé, avec addition de gypse.

Ciments de laitier au clinker

Ces ciments résultent de la mouture, avec addition de gypse, d'un mélange d'au moins 80 parties de laitier granulé de haut fourneau et d'un appoint de clinker-portland, représentant au plus 20 parties.

Les indications qui précèdent montrent en somme que, pratiquement, clinker-portland et laitier peuvent se mélanger en toutes proportions. D'une manière un peu schématique, on peut dire que le clinker-portland donne un durcissement plus rapide ; il est moins affecté par un abaissement de température et assure une meilleure rétention de l'eau de gâchage ; il est également moins sensible à une insuffisance de propreté des sables et granulats mais, en revanche, le laitier a une chaleur d'hydratation plus faible et une résistance chimique très supérieure.



Concasseur de matières premières.

Ce sont ces qualités qui conditionnent les emplois des ciments à prépondérance de laitier qui répondent avant tout à des exigences techniques (travaux de masse, travaux de fondation, travaux en milieux agressifs).

Ciments alumineux

Les ciments alumineux sont produits par la mouture, après cuisson, poussée ou non jusqu'à fusion, d'un mélange composé principalement d'alumine, de chaux, de silice et d'oxydes de fer.

Pratiquement on les obtient par fusion de mélanges de bauxite et de calcaire ou de chaux ; d'où la marque du prototype « ciment fondu ». La fabrication actuelle se fait au four à réverbère.

En pratique, et en chiffres ronds, la composition du ciment alumineux est voisine de :

Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3 et FeO
40	40	5	15

Le ciment alumineux est formé essentiellement d'aluminate monocalcique $CaO.Al_2O_3$ qui est l'élément hydraulique par excellence ; parmi les autres constituants, on peut rencontrer le silicate bicalcique, le penta-aluminate tricalcique, également hydrauliques et les ferrites de calcium et la gehlénite inertes.

Les ciments alumineux sont à prise lente (début 2 à 3 heures, fin 3 à 5) mais à durcissement extrêmement rapide. Le ciment « fondu » Lafarge donne en moyenne :

(mortier 1/3) 415 bars à 6 h, 570 à 1 jour,
680 à 7 jours et 755 à 28 jours.

En raison de leur durcissement rapide et de leurs résistances élevées, les ciments alumineux sont utilisés pour les ouvrages à taux de travail élevé du béton et à mettre très vite en usage.

Leur durcissement se fait par simple hydratation, sans mise en liberté d'hydrate de chaux et leur composition, très pauvre en chaux, en fait le type des ciments de résistance chimique exceptionnelle ; les mortiers résistent remarquablement bien à l'action des eaux sulfatées.

La prise et le durcissement sont très exothermiques, ce qui oblige à prendre quelques précautions quand on met en œuvre des masses importantes de béton ; en revanche, ce rapide dégagement de chaleur permet le durcissement du béton à des températures très basses.

Ciments pouzzolaniques

Mélanges de clinker-portland et de pouzzolane en proportions telles que la pouzzolane fixe la chaux libérée par l'hydratation du clinker-portland.

Ciments pouzzolano-métallurgiques

Ces ciments, brevetés, proviennent de la mouture d'un mélange ternaire convenablement dosé et homogénéisé de clinker-portland, de laitier granulé et de cendres volantes pouzzolaniques.

Ciments naturels

Produits résultant de la mouture de roches clinkérisées qui sont obtenues par la cuisson, à température convenable, de calcaires marneux (simplement concassés) dont la composition très régulière est voisine de celle des mélanges artificiels de calcaire et d'argile servant à la fabrication des portlands.

Ces produits comprennent, comme cas particulier, la plupart des ciments prompts caractérisés par leur prise rapide et dont l'emploi est indiqué dans les travaux où l'on veut obtenir rapidement une certaine dureté, sans rechercher une grande résistance : égoûts, conduites d'eaux, puits de mine, aveuglement de fuites et voies d'eau.

Ciments à maçonner

Mélanges de clinker-portland et de calcaire cru, moulu très finement, avec addition éventuelle de plastifiants ou d'entraîneur d'air. Le ciment à maçonner doit donner un mortier gras et plastique.

Ils peuvent être utilisés pour les enduits s'ils sont de teinte claire et régulière.

THÉORIE DE L'HYDRAULICITÉ

La pâte molle d'un ciment gâché à l'eau reste en apparence inaltérée pendant un certain temps, quelques minutes, plusieurs heures, suivant la nature du liant. Puis on observe une augmentation brusque de la viscosité : c'est le *début de prise ;* simultanément on peut noter un dégagement de chaleur. La *fin de prise* correspond à l'instant où la pâte cesse d'être déformable ; ce n'est pas une discontinuité, susceptible d'une définition précise, comme le début de prise. On constate ensuite que la résistance mécanique du mortier continue à s'accroître durant des jours et des mois : c'est le phénomène du *durcissement.*

Une théorie générale des liants hydrauliques doit donner une explication rationnelle des phénomènes de prise, de durcissement, et, éventuellement, de désagrégation que présentent les produits. Cette théorie générale permettra de coordonner nos connaissances pratiques et d'utiliser correctement les divers ciments pour lesquels les conditions d'emploi différentes doivent correspondre à des propriétés différentes.

Tel est le cas de la théorie de Le Chatelier.

Un liant hydraulique est un système chimique de constituants anhydres, instables en présence de l'eau, le système stable étant un nouveau système de constituants hydratés.

Les constituants anhydres, instables, sont toujours plus solubles que les constituants hydratés, stables. En présence d'une quantité d'eau insuffisante pour les dissoudre entièrement, les constituants anhydres se dissolvent jusqu'à saturation ; la solution est, par conséquent, sursaturée par rapport aux constituants hydratés stables.

La cristallisation spontanée de cette solution sursaturée constitue la prise.

Cette cristallisation de constituants hydratés permet la dissolution d'une nouvelle quantité de constituants anhydres et ainsi de suite, la réaction continuant, s'il y a assez d'eau, jusqu'à la transformation intégrale du système anhydre en système hydraté. A cette transformation correspond le durcissement progressif du liant, résultant du feutrage de fines aiguilles cristallines, forme qu'affectent généralement les cristaux qui se déposent d'une solution sursaturée.

Nous pouvons donc distinguer les phénomènes, chimique d'hydratation, physique de cristallisation et mécanique de durcissement.

Les ciments sont essentiellement constitués de mélanges de silicates et d'aluminates de calcium anhydres, susceptibles de se dissoudre ou de s'hydrolyser dans l'eau et de donner des hydrates très peu solubles. Ces conditions limitent le nombre des ciments car des sels anhydres insolubles seraient inertes (silicate monocalcique) et des constituants hydratés solubles ne résisteraient pas à l'action prolongée de l'eau ; c'est le cas du plâtre qui s'hydrate en formant du gypse un peu soluble dans l'eau et, de ce fait, le plâtre n'est pas un liant hydraulique.

Les propriétés hydrauliques des constituants anhydres du clinker sont liées à leur structure cristalline : la coordination irrégulière des ions Ca^{+2} (les liaisons Ca-0 varient de 2,54 à 3,24 Å)

et les trous adjacents à ces ions permettent à l'eau de les atteindre et confèrent au silicate 3 CaO,SiO_2 une bonne hydraulicité.

L'insolubilité pratique des silicates et aluminates de calcium hydratés est intéressante à plus d'un titre ; si elle explique la pérennité des bétons au contact de l'eau, elle est également nécessaire à l'explication de leur durcissement considérable qui résulte de la finesse des constituants hydratés entraînant un développement énorme de leur surface ; des cristaux d'hydrates plus solubles grossiraient au détriment de leur adhérence avec les agrégats ; c'est le cas des silicates et aluminates barytiques hydratés nettement plus solubles que les sels correspondants de calcium.

Par ailleurs, les sels hydratés riches en eau sont généralement très solubles dans l'eau ; il est remarquable que des hydrates renfermant de 30 à 80 parties d'eau, pour 100 parties anhydres, soient pratiquement insolubles. Cette insolubilité doit être attribuée au développement des liaisons hydrogène. Comme nous le verrons, l'hydratation du ciment a pour effet d'augmenter la compacité, en matières solides, par fixation d'une proportion d'eau croissante, et la compacité est un facteur primordial de résistance mécanique.

Hydratation

Les réactions d'hydratation des constituants des liants hydrauliques découlent directement des propriétés, étudiées précédemment, des sels hydratés.

En présence d'eau, les silicates β 2 CaO,SiO_2 et 3 CaO,SiO_2 s'hydratent avec mise en liberté d'hydrate de chaux et formation de silicate monocalcique hydraté :



$$\beta\ 2\ CaO,\ SiO_2 + 3{,}5\ H_2O \rightarrow CaO,\ SiO_2,\ 2{,}5\ H_2O + Ca(OH)_2$$



$$3\ CaO,\ SiO_2 + 4{,}5\ H_2O \rightarrow CaO,\ SiO_2,\ 2{,}5\ H_2O + 2\ Ca(OH)_2$$

La composition de ce silicate hydraté varie avec la concentration en chaux de la solution au contact de laquelle il se trouve. En présence d'eau de chaux saturée, comme dans le cas de l'hydratation des ciments portlands, le silicate hydraté répond sensiblement à la composition 1,7 CaO, SiO_2, Aq ; l'excès de chaux, par rapport au silicate monocalcique, est simplement fixé par entraînement superficiel.

Il y a donc lieu de retenir que l'hydratation des silicates actifs se fait avec mise en liberté d'hydrate de chaux.

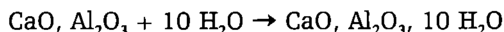
Les aluminates de calcium anhydres s'hydratent en formant, à la température ordinaire, les aluminates hexagonaux :

– 4 CaO, Al_2O_3, 12 H_2O, dans les solutions où il y a plus de 1,08 g de CaO par litre,

– 2 CaO, Al_2O_3, 7 H_2O, dans les solutions où il y a plus de 0,16 g de CaO par litre,

– CaO, Al_2O_3, 10 H_2O, dans l'hydratation directe de l'aluminate CaO, Al_2O_3, en présence de peu d'eau et à basse température.

On aura, par exemple, pour l'hydratation des ciments alumineux :



$$CaO,\ Al_2O_3 + 10\ H_2O \rightarrow CaO,\ Al_2O_3,\ 10\ H_2O$$

ou, pour l'hydratation des ciments portlands :



$$3\ CaO,\ Al_2O_3 + CaO + 12\ H_2O \rightarrow 4\ CaO,\ Al_2O_3,\ 12\ H_2O$$

du fait de la présence de chaux libre.

Il ne faut pas perdre de vue que ces aluminates hexagonaux sont instables et peuvent se transformer à la longue en aluminate cubique, 3 CaO, Al_2O_3, 6 H_2O ; la transformation étant accélérée par la chaleur et la concentration en chaux et en alcali du milieu de conservation. Cette transformation se produit assez rapidement quand on chauffe, dans l'eau, les ciments durcis.



Stockage de pâte (voie humide).

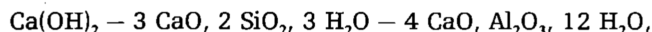
Enfin, le sulfate de chaux, qui existe normalement dans certains ciments, se combine, pendant l'hydratation, aux aluminates, pour donner le sel de Candlot :



$$3\ CaO, 3\ SO_4Ca, Al_2O_3, 30\ H_2O$$

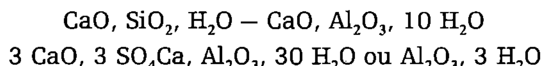
On admet que les ferrites donnent de l'hydrate ferrique, et que les matières pouzzolaniques ou les laitiers donnent, à la longue, en présence de chaux, les silicates et aluminates décrits.

Les ciments hydratés à la température ordinaire sont donc essentiellement constitués d'un mélange de certains sels, principalement :



$$Ca(OH)_2 - 3\ CaO, 2\ SiO_2, 3\ H_2O - 4\ CaO, Al_2O_3, 12\ H_2O,$$

pour les ciments riches en chaux ;



$$CaO, SiO_2, H_2O - CaO, Al_2O_3, 10\ H_2O$$
$$3\ CaO, 3\ SO_4Ca, Al_2O_3, 30\ H_2O \text{ ou } Al_2O_3, 3\ H_2O$$

pour les ciments pauvres en chaux.

La connaissance de la composition exacte de ces sels hydratés pourrait paraître *a priori* assez secondaire pour la théorie des bétons. Cette composition conditionne cependant la proportion d'eau que peuvent fixer chimiquement les ciments ; son rôle peut, à ce titre, être des plus importants.

Voici, pour fixer les idées, les proportions d'eau que renferment ces sels, exprimées en % de matière anhydre :

CaO,H_2O	31,1 %
CaO,SiO_2,H_2O	15,5
$3\ CaO,2\ SiO_2,3\ H_2O$	30,7
$Al_2O_3,3\ H_2O$	52,9
$2\ CaO,Al_2O_3,7\ H_2O$	58,8
$4\ CaO,Al_2O_3,12\ H_2O$	79,6
$3\ CaO,Al_2O_3,6\ H_2O$	40,0

et plus de 100 % pour l'aluminate $CaO,Al_2O_3,10\ H_2O$.

Ces proportions d'eau ne sont d'ailleurs pas constantes. Beaucoup de ces sels se comportent comme des zéolites : sans changement de structure cristalline, leur taux d'hydratation varie avec la température et la tension de la vapeur d'eau dans l'atmosphère de conservation.

Pour préciser les idées, voici, à la température ordinaire et suivant la tension de vapeur d'eau de l'atmosphère de conservation, les quantités d'eau retenues, exprimées en molécules et rapportées à une molécule de sel anhydre :

CaO,SiO_2	1 à 3	molécules d'eau
$4\ CaO,Al_2O_3$ (hexagonal)	7 à 19	–
$2\ CaO,Al_2O_3$ (hexagonal)	5 à 8	–
$3\ CaO,Al_2O_3,3\ SO_4Ca$	6,5 à 30	–
$3\ CaO,Al_2O_3$ (cubique)	6	–
CaO	1	–

Les deux derniers exemples où, malgré des finesses comparables, les quantités d'eau retenue ne varient pas de plus de 0,15 molécules, montrent bien que, pour les premiers corps, il ne s'agit pas seulement d'eau adsorbée.

Cristallisation

La cristallisation est précédée de la dissolution du sel qui donne aux molécules, ou plus exactement aux ions, la mobilité nécessaire à leur arrangement suivant un ordre géométrique.

La cristallisation des sels hydratés des liants hydrauliques résulte de la différence de solubilité des constituants anhydres et hydratés, les premiers se trouvant à l'état d'équilibre instable en présence d'eau et ne pouvant y subsister que momentanément.

Les constituants anhydres instables, donc plus solubles, donnent des solutions sursaturées par rapport aux constituants hydratés stables, donc moins solubles.

Il est facile d'obtenir des cristaux bien formés, encore que microscopiques, des sels hydratés dont les constituants donnent ainsi des solutions sursaturées : hydrate de chaux, aluminates hexagonaux, sulfo-aluminate. On obtient des cristaux en aiguilles, en lamelles hexagonales, en sphérolithes, en hydratant les ciments par un grand excès d'eau ; mais les cristaux deviennent de moins en moins nets, à mesure qu'augmente la concentration, et deviennent indiscernables avec la proportion d'eau employée normalement pour les mortiers, sauf toutefois pour l'hydrate de chaux.

Dans un grand excès d'eau en effet, la sursaturation est légère et la cristallisation lente ; tandis qu'avec peu d'eau, la sursaturation est plus forte, la cristallisation rapide et confuse ; néanmoins le caractère cristallin de ces sels n'a jamais été sérieusement contesté.

Il n'en est pas de même en ce qui concerne le silicate de calcium hydraté. D'abord on ne peut mettre en évidence que des traces de silice en solution dans le liquide qui imprègne les ciments, et l'observation microscopique du silicate hydraté n'a jamais permis d'en reconnaître le caractère cristallin. Le Chatelier estimait que ces cristaux atteignent tout au plus le dix-millième de millimètre pour l'épaisseur, le centième pour la longueur ; l'ordre de grandeur de cette estimation a été confirmée par des observations récentes au microscope électronique.

La théorie de Le Chatelier trouve d'ailleurs une confirmation indirecte remarquable dans les particularités qui accompagnent l'hydratation des corps anhydres sans dissolution préalable : cette hydratation est toujours accompagnée d'un gonflement.

Le cas est assez fréquent dans l'hydratation des corps anhydres par la vapeur d'eau, plus rare dans le cas d'hydratation par l'eau liquide : l'extinction de la chaux vive en est alors l'exemple le plus typique.

Durcissement

Le durcissement des mortiers hydrauliques se divise en deux phases : la prise et le durcissement proprement dit, dont la distinction n'est pas très nette. La prise est le commencement du durcissement ; le début de la prise correspond à une discontinuité dans la viscosité de la pâte ; on considère la prise comme terminée lorsque la pâte ne cède plus sous l'influence d'efforts modérés, tels que la pression du pouce ou celle d'une aiguille faiblement chargée.

On pense que la prise est avant tout une consolidation physique : Il y aurait, dans le cas du ciment portland par exemple, la formation, au cours des premières minutes après le gâchage, de combinaisons hydratées insolubles entre le sulfate de calcium et la surface des grains d'aluminate tricalcique, combinaisons arrêtant les réactions d'hydratation. Ce gel aqueux fixerait en surface d'autres molécules d'eau et les forces capillaires et d'adsorption qui en résultent créent une liaison physique entre les grains de ciment.

Plus le film d'eau est mince, plus ces forces de liaison entre les grains voisins sont grandes et l'on sait que, pour des pâtes de consistance plastique, l'eau de gâchage se répartit théoriquement autour des grains en un film dont l'épaisseur est voisine du micron.

Le durcissement proprement dit résulte de l'hydratation progressive des constituants anhydres du liant.

Les résistances mécaniques des mortiers dépendent de deux facteurs ; la cohésion des composés cristallisés qui prennent naissance et leur adhérence, soit les uns avec les autres, soit avec le sable, les graviers et les cailloux qui leur sont mêlés.

Sur ce plan on doit noter diverses tentatives pour progresser dans la compréhension du phénomène.

Reprenant les idées déjà anciennes de Baïkov, le physico-chimiste russe Rebinder considère la prise et le durcissement comme le développement dans le temps de réactions complexes :

– dispersion spontanée des particules de ciment (minéraux du clinker),
– formation de structures colloïdales thixotropiques,
– développement à partir de celles-ci de structures cristallines de nouvelles formations hydratées, par cristallisation à partir d'une solution sursaturée.

Pour aller plus loin, il convient d'examiner le *rôle de l'eau dans la cohésion du béton durci.*

Le problème de l'eau, constituant du béton durci, peut être abordé sous deux angles différents, physique ou chimique.

Le point de vue du physicien a été développé par T.C. Powers qui, pour simplifier, a fait la distinction entre l'eau « vaporisable » et l'eau « non vaporisable ».

L'eau vaporisable remplit les pores les plus fins du ciment durci et ne peut être expulsée, pour la plus grande partie, que par dessiccation artificielle ; elle ne possède plus aucun caractère liquide.

L'eau non vaporisable est incorporée dans la structure des hydrates nouvellement formés pendant le durcissement et leur cohésion lui est vraisemblablement due.

Je voudrais plus particulièrement développer ici le point de vue du chimiste, en précisant immédiatement qu'il ne saurait y avoir de contradiction entre les deux points de vue, mais le point de vue chimique doit permettre une meilleure explicitation des différentes espèces d'eau car l'eau des solides hydratés peut jouer, suivant les cas, un rôle tout à fait différent, dans les divers corps, ou dans le même corps.

Nous examinerons successivement l'eau d'adsorption, l'eau zéolitique, l'eau d'hydratation ou de cristallisation, enfin l'eau de constitution, en précisant qu'il y a lieu, dans le problème qui nous occupe, de distinguer la cohésion des cristaux hydratés proprement dits, et la cohésion de la pâte de ciment hydraté.

L'eau d'adsorption est fixée superficiellement et sans rapport avec la constitution chimique des corps qui la retiennent. Lors de la déshydratation, cette eau part d'une façon continue : les pressions de vapeur de l'eau d'adsorption sont fonction de la température et de la concentration en eau. La réhydratation n'est pas parfaitement réversible : elle varie non seulement avec la température et la tension de vapeur d'eau dans l'atmosphère, mais encore avec les circonstances de la préparation et l'âge de la matière. L'eau des gels, silice, alumine fraîchement précipitée, est fixée sous cette forme : ces gels sont constitués d'un amas poreux de grains anhydres, extrêmement fins, formant avec l'eau une pâte de consistance gélatineuse, par un simple effet de fixation superficielle, propre à tous les corps finement divisés.

Les hydrates des ciments sont toujours extrêmement fins et (si une partie de l'eau qu'ils renferment peut rentrer dans les autres sortes d'eau que nous examinerons), ils peuvent, du fait de leur finesse, adsorber superficiellement une certaine quantité d'eau, assez comparable à l'eau vaporisable de T.C. Powers.

Je pense que l'eau adsorbée joue un très grand rôle dans la cohésion, non des hydrates formés, mais de la pâte du ciment durcie ; ce point de vue d'ailleurs n'est pas nouveau : il a été soutenu, dès 1928, par Tutomu Maeda et ultérieurement par différents auteurs, entre autres Kühl, Rebinder et Keil. Il n'est donc pas question de proposer ici une nouvelle conception, mais seulement d'en mieux expliciter les modalités.

L'eau zéolitique est fixée dans des corps parfaitement cristallisés, dans les canaux de leur structure lacunaire. Plusieurs constituants des ciments hydratés présentent des particularités analogues et

l'eau zéolitique se comportera comme l'eau d'adsorption ou comme l'eau vaporisable de T.C. Powers. Si elle intervient dans la cohésion de l'hydrate proprement dit, il ne semble pas qu'elle puisse intervenir dans la cohésion du ciment durci. Il en est vraisemblablement de même des autres sortes d'eau : *eau d'hydratation ou de cristallisation et eau de constitution* sur lesquelles il n'y a pas lieu d'insister ici.

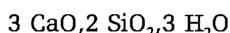
Pratiquement, il est quelquefois très difficile de classer, dans une catégorie, l'eau de certains hydrates : les différentes sortes d'eau ne s'excluent pas et c'est souvent le cas pour les hydrates des ciments, par exemple : eau d'adsorption, eau zéolitique, eau de constitution. Les caractères permettant de distinguer les différentes variétés d'eau ne sont pas toujours très nets : la distinction se fait souvent par voie d'analogie et, dans bien des cas, les analogies font défaut.

La principale difficulté tient à ce qu'il n'y a pas de limite physique définie entre les différentes sortes d'eau. L'eau zéolitique apparaît liée d'autant plus solidement dans le cristal que celui-ci est plus déshydraté. Dans certains composés hydratés, surtout si la finesse est considérable – ce qui est toujours le cas pour les ciments – le départ du groupement OH^- peut commencer avant que l'élimination des molécules H_2O soit achevée, parce qu'à mesure que ces molécules adsorbées se raréfient l'énergie avec laquelle elles sont retenues augmente jusqu'à devenir supérieure à l'énergie de dissociation.

On éprouve une difficulté analogue quand on veut, selon les conceptions de T.C. Powers, distinguer l'eau «vaporisable» de l'eau «non vaporisable» rattachées aux pores capillaires et aux pores du gel du ciment portland hydraté, pores dont les diamètres, pour les premiers seraient compris entre 1 000 et 10 000 Å, alors que les pores du gel, interstices entre les cristaux des produits d'hydratation, auraient un diamètre d'environ 20 Å. Mais différents auteurs, entre autres Richartz et Locher, ont montré que les pores du gel de ciment hydraté pouvaient avoir des diamètres variant approximativement de 10 à 1 000 Å. En somme la répartition des grosseurs des pores de la pâte de ciment durcie est continue.

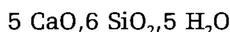
En conséquence, à température croissante ou sous tension de vapeur décroissante, la déshydratation de la pâte de ciment portland durci se fait d'une façon continue et non par paliers. On peut mentionner également qu'il en est de même pour l'aluminate $CaO,Al_2O_3,10\ H_2O$, constituant essentiel du ciment alumineux durci, dont la courbe de déshydratation thermique est continue et ne révèle aucune singularité.

Examinons maintenant le silicate de calcium hydraté du ciment portland. On sait que cet hydrate répond approximativement à la composition :



$$3\ CaO,2\ SiO_2,3\ H_2O$$

avec un rapport CaO/SiO_2 voisin de 1,5. Bien qu'il soit relativement riche en chaux, donc du type II de Taylor, il présente une structure qui s'identifie le mieux avec celle de la tobermorite, dont la formule peut s'écrire :



$$5\ CaO,6\ SiO_2,5\ H_2O$$

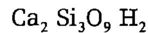
où le rapport CaO/SiO_2 est seulement de 0,83.

Selon Miss Moore, les ions Ca^{2+} provoquent, dans le gel amorphe de silice, un classement des tétraèdres SiO_4, qui commandent l'architecture de tous les silicates cristallisés. Si le rapport CaO/SiO_2 atteint 0,75, l'organisation cristalline est suffisante pour rendre possible l'identification, aux rayons X, du silicate du type I de Taylor, auquel appartient la tobermorite. De la chaux peut ensuite être fixée sans modification sensible du diagramme X. En d'autres termes, une fois déterminé le réseau cristallin des ions Ca^{2+}, d'autres ions calcium, oxygène, et de l'eau peuvent s'introduire, sans représenter pour autant des éléments de structure.

Richartz et Locher ont poussé plus loin l'analyse. Ils ont confirmé que les silicates de calcium hydratés, quand le rapport CaO/SiO_2 varie de 0,83 à 1,5, donnent des diagrammes X semblables ; ils ont donc mêmes structures cristallines, mais leurs textures peuvent être différentes : les silicates pauvres en chaux ont une texture lamellaire, tabulaire, alors que ceux qui sont riches en chaux affectent une forme fibreuse ; les silicates de calcium hydratés sont principalement sous la forme

fibreuse dans la pâte de ciment durcie. De plus, les silicates de calcium hydratés, d'aspect fibreux sont constitués par des cristaux microgranulaires.

On peut en somme considérer que le microtube de silicate de calcium hydraté est constitué d'une couche de composition :



$$Ca_2\ Si_3O_9\ H_2$$

voisine de la tobermorite, enroulée sur elle-même ; si une partie de l'eau est contenue dans la couche elle-même, sous forme de liaison hydroxyle, l'autre partie, et une partie de l'oxyde de calcium également, doivent être placées dans les intervalles entre les feuillets enroulés, dans le volume interne du petit tube et à la surface extérieure, où on ne peut les déceler structurellement.

Cette eau intercalée est, en quelque sorte, adsorbée par la couche structurée et peut, en partie, s'évaporer sous vide, mais nous avons vu qu'un résidu pouvait être retenu plus énergiquement que l'eau des groupements hydroxyles. Cette eau intercalée entre deux couches structurées assure la liaison des couches contiguës du cristal microtubulaire et l'on conçoit que la liaison entre deux «fibres» différentes puisse être aussi assurée par la couche d'eau adsorbée sur les surfaces externes au contact entre deux fibres.

Notons en passant que les forces d'adhérence auxquelles il est fait appel, liaison de Van der Waals et surtout liaison hydrogène (environ dix fois plus forte) sont plus que suffisantes pour rendre compte de la cohésion d'une pâte pure de portland durcie.

Il faut aller plus loin et admettre que la liaison entre le silicate hydraté et la surface des granulats est assurée de la même manière par une couche d'eau adsorbée. On en revient en somme à l'explication proposée par Tutomu Maeda en 1928, mais en précisant que la couche d'eau qui assure la liaison est extrêmement mince, à une échelle où l'eau liquide présente une structure pseudocristalline et peut être considérée comme pseudo-solide.

Chaque molécule d'eau tend alors à s'entourer seulement de quatre autres molécules d'eau, placées au sommet d'un tétraèdre, à une distance d'environ 2,8 Å. Ces caractéristiques structurales sont voisines de celles des silicates caractérisées par l'assemblage de tétraèdres SiO_4, de longueur d'arête d'environ 2,55 Å. Il résulte de cette analogie une possibilité d'orientation de couches de molécules d'eau sur certains réseaux, une possibilité d'une sorte d'« épitaxie » déjà évoquée naguère, car tout se passe comme si la structure cristalline de la particule solide, ininterrompue par la surface de séparation, tendait à se prolonger pour compléter le réseau.

Il faut préciser naturellement que les hydrates formés au cours de la prise du ciment ont tendance à se développer dans les intervalles entre granulats du béton ; cette formation de matière solide, au voisinage immédiat des surfaces à souder, facilite les contacts intimes qui assurent l'adhérence.

Il n'est pas inutile de rappeler ici d'anciennes expériences de L'Hermite (1936) qui a obtenu, avec des poudres de basalte comprimées avec 8% d'eau, pendant deux heures, de 500 à 2 000 bars, des résistances à la compression de 450 bars. Mais le solide n'est pas stable et la cohésion ne se maintient pas dans l'eau.

On peut représenter un mortier ou béton comme formé d'une pâte fluide (liant, eau, air comprimé) enrobant des grains de sable ou des cailloux inertes. Si la résistance de ceux-ci est assez grande, celle du mélange ne dépendra que de la résistance de la pâte durcie qui se conçoit assez naturellement comme devant être, toutes choses égales par ailleurs, fonction de la concentration de cette pâte, c'est-à-dire du rapport $\frac{c}{c + e + a}$ en désignant par c, e et a les *volumes absolus* du ciment, de l'eau et de l'air.

Feret a trouvé expérimentalement la relation qui donne la résistance du mortier :

$$R = K \left(\frac{c}{c + e + a}\right)^2$$

Cela suppose bien entendu que la proportion d'eau est surabondante pour assurer l'hydratation complète du ciment.

Le coefficient K dépend uniquement du liant employé et des conditions de conservation et, en particulier, de la température et de la durée de conservation. Celles-ci déterminées, K est une constante mesurant l'énergie hydraulique du liant.

Dans le cas courant de bétons ou mortiers sans air (a = 0) la formule devient :

$$R = K \left(\frac{1}{1 + \frac{e}{c}} \right)^2$$

On retrouve la loi d'Abrams : la résistance du béton est uniquement fonction du rapport $\frac{\text{eau}}{\text{ciment}}$, toutes conditions égales d'ailleurs au sujet de l'âge et du mode de conservation.

Les considérations précédentes auront montré l'importance primordiale, pour les mortiers, de la compacité et de l'hydratation.

Le coefficient K de la formule de Feret est une fonction non explicitée de la qualité du ciment, des produits hydratés qui en dérivent et de l'état d'avancement des réactions d'hydratation.

Il est donc nécessaire de rechercher la relation entre la résistance à la compression et l'état d'avancement de l'hydratation du liant, puisque l'hydratation du ciment a pour effet :

- d'augmenter la compacité, en matières solides, à partir de la compacité initiale, par fixation d'une proportion d'eau croissante ;
- de renforcer la cohésion, en augmentant le pourcentage de produits hydratés qui constituent les éléments de liaison de l'ensemble.

Il est logique de penser – c'est ce qu'exprime la loi de Feret – que la résistance d'un conglomérat sera d'autant plus forte que la concentration en élément actif (ciment) dans les vides du squelette inerte sera plus élevée. Feret l'exprime en volumes absolus de ciment anhydre, d'eau et de vide (a), au temps zéro.

Au cours de l'hydratation, si on distingue, à un moment donné 1, la fraction du ciment non encore hydraté C_a, de la fraction transformée en produit hydraté C_h, le rapport de la formule de Feret s'écrit :

$$\frac{C_a + C_h}{C_a + C_h + e_1 + v_1}$$

(e_1 et v_1 : eau et vide au temps 1).

Il est logique de considérer (Chambaud, Mlle Dzulinski) que la fraction C_a de ciment non encore hydraté joue, à l'instant 1, le même rôle qu'une matière inerte. Le facteur d'activité à considérer est finalement le rapport :

$$\frac{C_h}{C_h + e_1 + v_1} = \alpha$$

c'est-à-dire *la concentration des produits hydratés dans les vides du squelette inerte, en y comprenant le ciment non encore hydraté.*

Sans entrer dans le détail des mesures, signalons que la résistance à la compression R d'un mortier ou d'un béton s'exprime simplement en fonction de ce coefficient α, qui peut varier de 0 à 1. Les valeurs s'échelonnent autour d'une courbe moyenne, progressivement croissante, d'allure exponentielle. En portant en abscisses les valeurs du coefficient α, et en ordonnées logarithmiques les valeurs des résistances correspondantes, celles-ci se placent sur une droite *(fig. 1)*.

La résistance à la compression s'exprime en fonction du coefficient α par la formule :

$$R = R_0 \, e^{k\alpha}$$

R_0 est une résistance initiale fictive au temps zéro, résistance fictive puisqu'il faut un minimum de contact entre hydrates pour avoir une résistance mesurable.

Le coefficient k, qui est le coefficient angulaire de la droite de la *figure 1,* est indépendant de l'âge du béton, des conditions de conservation, des dosages en matériaux inertes et liants et des moyens de mise en place.

Le coefficient k est une *caractéristique spécifique du ciment.*

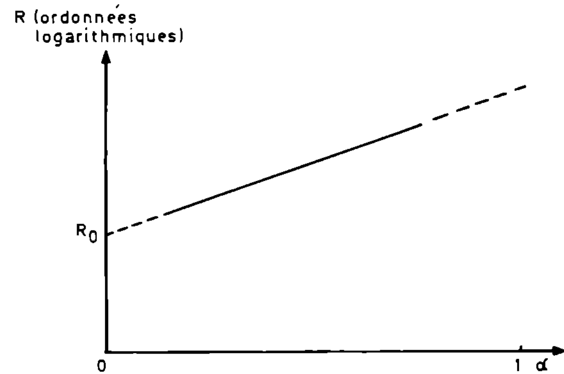


Fig. 1

Une conséquence intéressante de cette formule est qu'il est possible, par extrapolation, d'avoir une idée de l'ordre de grandeur des résistances maximales que l'on peut espérer obtenir avec les bétons. En principe, il suffit de calculer R pour $\alpha = 1$; cette valeur qui suppose : $e_1 + v_1 = 0$ est irréalisable puisque, comme on le verra, l'hydratation s'accompagne toujours d'une contraction en volume absolu ; il est donc impossible d'annuler les vides dans un béton hydraté. Mais, pour des valeurs du coefficient α de l'ordre de 0,8 à 0,9, on calcule que l'on peut obtenir, avec les ciments actuels, des bétons de résistance à la compression de l'ordre de 2 000 à 3 000 bars.

CARACTÉRISTIQUES CONDITIONNANT LES EMPLOIS

Les caractéristiques qui conditionnent plus particulièrement les emplois sont : l'ouvrabilité, le durcissement, les effets thermiques accompagnant le durcissement, les variations de volumes, retrait, fluage, la perméabilité, enfin l'altérabilité.

C'est plus spécialement l'influence du ciment sur ces diverses propriétés que nous examinerons.

Ouvrabilité

L'ouvrabilité est l'ensemble des qualités qui conditionnent l'aptitude au transport et à la mise en œuvre, pour un emploi et un mode de mise en place déterminés, d'un mortier ou d'un béton.

Il s'agit donc, en fait, de propriétés très complexes qui dépendent non seulement du ciment, mais encore de la proportion d'eau, du dosage, de la granulométrie, de la forme et de la dimension des agrégats et, dans une certaine mesure, de la durée et du mode de gâchage.

En ce qui concerne l'influence de la qualité du liant elle est, en général, d'autant plus favorable qu'il s'agit d'un ciment plus fin : seuls les grains plus fins que dix microns assurent la bonne plasticité du béton.

Cette plasticité peut être augmentée artificiellement par des additions de farines inertes, tout au moins jusqu'à un certain pourcentage, dans le cas en particulier de bétons pauvres en ciment ou en sable fin qui se ségrégeraient à consistance plastique.

Des additions extrêmement fines (argile, bentonite, chaux grasse, kieselguhr) en faible proportion par rapport au ciment (3 à 4 %) permettent d'accroître la quantité d'eau de gâchage, sans que le béton se délie, et d'augmenter ainsi la plasticité.

Le malaxage à haute turbulence de la pâte liante d'un béton améliore nettement son ouvrabilité · et les moyens de serrage énergiques peuvent permettre la mise en place correcte de bétons peu ouvrables.

Durcissement

Le durcissement du béton résulte de l'hydratation progressive du ciment. Il est connu depuis très longtemps que les grains de ciment sont très longs à s'hydrater jusqu'au cœur ; l'hydratation est d'ailleurs tout d'abord limitée à une pellicule superficielle relativement peu épaisse. On met en évidence la lenteur de l'hydratation et sa limitation en gâchant le ciment avec de l'eau, en le laissant durcir, ensuite, en le séchant, en le broyant, en le remouillant et en recommençant l'opération après un nouveau durcissement. Parce que, au moment du broyage du ciment durci, sec, on libère mieux les surfaces du cœur des grains, qui n'avait pas été hydraté. On prétendait qu'on pouvait refaire encore une fois l'opération et qu'on avait encore un durcissement ; en fait, cela était valable avec des ciments anciens, de mouture relativement grossière ; si l'on recommençait ces essais avec les ciments modernes qui sont moulus beaucoup plus fins, on n'aurait pas grand chose au second durcissement et pratiquement rien du tout au troisième.

L'épaisseur du grain de ciment qui s'hydrate est de l'ordre de un micron par jour, durant le premier mois, pour un ciment conservé dans l'eau. Par conséquent, en un mois, il y aurait possibilité d'hydratation d'une épaisseur de grain de l'ordre de 30 microns ; ceci est beaucoup plus que les indications qui se trouvent données dans certains ouvrages.

Ensuite cette hydratation se ralentit très fortement ; au bout d'un certain temps, elle se stabilise à 5/100 de micron par jour (0,05 micron).

Les grains supérieurs à 50 microns se comportent en grande partie comme des grains inertes. Le durcissement du ciment est dû beaucoup aux grains inférieurs à 30 microns ; le durcissement rapide, en particulier.

Les résistances mécaniques sont dues essentiellement aux grains inférieurs à 25 microns. On peut encore avoir de bonnes résistances mécaniques en supprimant les grains, en dessous de 5 ou 10 microns, mais le béton privé des grains très fins n'a pas la même qualité que le béton où les grains les plus fins subsistent. En particulier, si l'on veut faire un béton imperméable, l'imperméabilité est liée au pourcentage de grains inférieurs à 10 microns.

Le durcissement des bétons suit une loi approximativement logarithmique. Nous avons vu la formule de Feret ; la formule de Bolomey, qui est un peu du même genre :

$$R = K \left(\frac{c}{e} - 0{,}50\right)$$

est une formule qui est valable pour des bétons assez variés (le coefficient K de cette formule est évidemment différent de celui de la formule de Feret). Bolomey a fait de très nombreux travaux ; il a montré que le coefficient K de cette formule, en fonction du temps, était de la forme :

$$K = a + b \log t$$

t étant la durée exprimée en jours, a et b sont des constantes caractéristiques du ciment et cela est valable pour des durées supérieures à 7 jours, mais il ne faudrait pas extrapoler au-delà d'un an.

Nous avons vu précédemment qu'en extrapolant la formule donnant les résistances des bétons en fonction du taux d'hydratation du ciment, on pouvait espérer obtenir des résistances à la compression de l'ordre de 2 000 à 3 000 bars.

Sur les chantiers, on a facilement des bétons dont les résistances sont de l'ordre de 500 à 1 000 bars.

On peut espérer aller plus loin.

Effet de la température sur le durcissement

Ce qui précède se rapporte au durcissement à la température ordinaire, soit 18 à 20 °C. Les variations de température affectent d'une manière très variée le durcissement des différents ciments. On a l'habitude évidemment de comparer les différents ciments à la température ordinaire parce que c'est la température de leur réception ; il s'en faut pour que les ciments soient comparables dès que la température varie. En particulier, tout ce qui a été dit pour les ciments de laitier est réel, mais lorsqu'on est en période d'hiver, lorsqu'il fait froid, on sait très bien qu'on emploie moins de ciments riches en laitier, car ces ciments riches en laitier sont beaucoup plus affectés par le froid que les ciments portlands.

Simplement, pour fixer les idées, voici des chiffres :

On compare le durcissement des ciments à + 1 °C par rapport à leur durcissement à la température ordinaire. Si nous prenons un ciment portland, le durcissement à 3 jours sera de l'ordre de 0,20, c'est-à-dire que le durcissement à 3 jours est le cinquième de ce qu'il serait à 18 ou 20 °C.

Donc : 0,20 à 3 jours
0,56 à 7 jours
0,85 à 28 jours
0,92 à 90 jours

Si nous prenons un ciment alumineux, à 3 jours, le durcissement sera 0,72, c'est-à-dire sensiblement les 3/4.

Donc : 0,72 à 3 jours
0,85 à 7 jours
0,93 à 28 jours
0,98 à 90 jours

On voit donc que les bétons de ciment alumineux durcissent pratiquement aussi bien, un peu moins bien les tout premiers jours, à basse température qu'à la température ordinaire.

Les ciments à base de laitier seraient encore beaucoup plus affectés que les portlands par l'abaissement de température : les ciments de laitier au clinker, les ciments métallurgiques sursulfatés ne durciraient à peu près pas à 0 °C. Par contre, les résistances finales à 0 °C sont au moins égales à ce qu'elles seraient à 15 ou 20 °C. C'est donc aux basses températures que les ciments durcissent le mieux à très longue échéance.

En ce qui concerne les élévations de température, quand on gâche les bétons à 30-40 °C, on constate une accélération du durcissement aux premiers jours. C'est encore plus sensible si l'on opère à 50-60-80 °C. C'est la raison pour laquelle beaucoup de produits sont étuvés. L'accélération du durcissement est très nette dans les premiers jours, mais si l'on prolongeait le traitement à une haute température, on obtiendrait une diminution de la résistance finale. Le béton de portland, conservé dans l'eau à une température de l'ordre de 70-80 °C, après avoir durci beaucoup plus vite qu'à température ordinaire, manifesterait une résistance qui pourrait être de 15-20 % inférieure pour une conservation à 80 °C à ce qu'elle serait pour une conservation à 15-20 °C.

Ceci est encore beaucoup plus sensible pour les bétons de ciments alumineux. Un béton de ciment alumineux, s'il est mis en œuvre au-dessus de 25 °C durcit très mal, les résistances obtenues sont nettement inférieures aux résistances obtenues à froid. Si l'on opère aux températures des climats tropicaux, on constate que l'emploi de ciment alumineux ne convient pas. Ce qui est encore plus grave pour les bétons de ciment alumineux, c'est que s'ils ont durci normalement à froid et

qu'ils soient ensuite mis dans l'eau chaude, on voit tomber leur résistance. Un béton de ciment alumineux perd les 3/4 de sa résistance à la compression quand il est conservé quelques heures dans l'eau à 50-60 °C ou 80 °C. Il y a un effet de la température extrêmement sensible sur les ciments alumineux.

En ce qui concerne les ciments riches en laitier, l'effet est intermédiaire ; si l'on conserve très longtemps des bétons de ciments riches en laitier à des températures de l'ordre de 80 °C on constate une perte de résistance, par rapport à la résistance obtenue à la température ordinaire, qui peut être de l'ordre de 50 %. Ceci ne doit pas faire du tout redouter des mécomptes dans les questions d'étuvage ; quand on étuve des bétons on ne les étuve que durant quelques heures, par conséquent l'effet de l'étuvage n'est sensible que sur le durcissement des tout premiers jours. On obtient en 2 ou 4 heures d'étuvage ce que l'on aurait en 48 heures ou 7 jours, à froid, puis on arrête et ainsi l'étuvage n'entraîne pas cet effet de perte de résistance à longue échéance même pour du ciment riche en laitier. Par contre on n'étuve jamais des bétons de ciments alumineux ; il faut qu'ils soient mis en place à des températures nettement inférieures à 20 °C, 25 °C maximum, sauf précautions indiquées plus loin (§ « Recristallisation »).

Ces faibles résistances sont dues essentiellement à une recristallisation de l'hydrate de l'aluminate hydraté qui se fait à froid ; à chaud, c'est un autre aluminate qui se forme ; cette perturbation amène la chute de résistance du béton de ciment alumineux.

En somme, on peut dire que les ciments très affectés par le froid peuvent être employés à des températures relativement élevées et, au contraire, pour les ciments qui se comportent très bien à basses températures, leur béton ne doit pas être porté à des températures relativement élevées. Des bétons de ciments alumineux ne doivent être chauffés sous aucun prétexte, au moins quand ils sont en présence d'eau sauf précautions indiquées plus loin (§ « Recristallisation »). A sec, on fait des bétons réfractaires avec des ciments alumineux ; on déshydrate les constituants et on évite toute transformation possible en présence d'eau.

Effet thermique accompagnant le durcissement

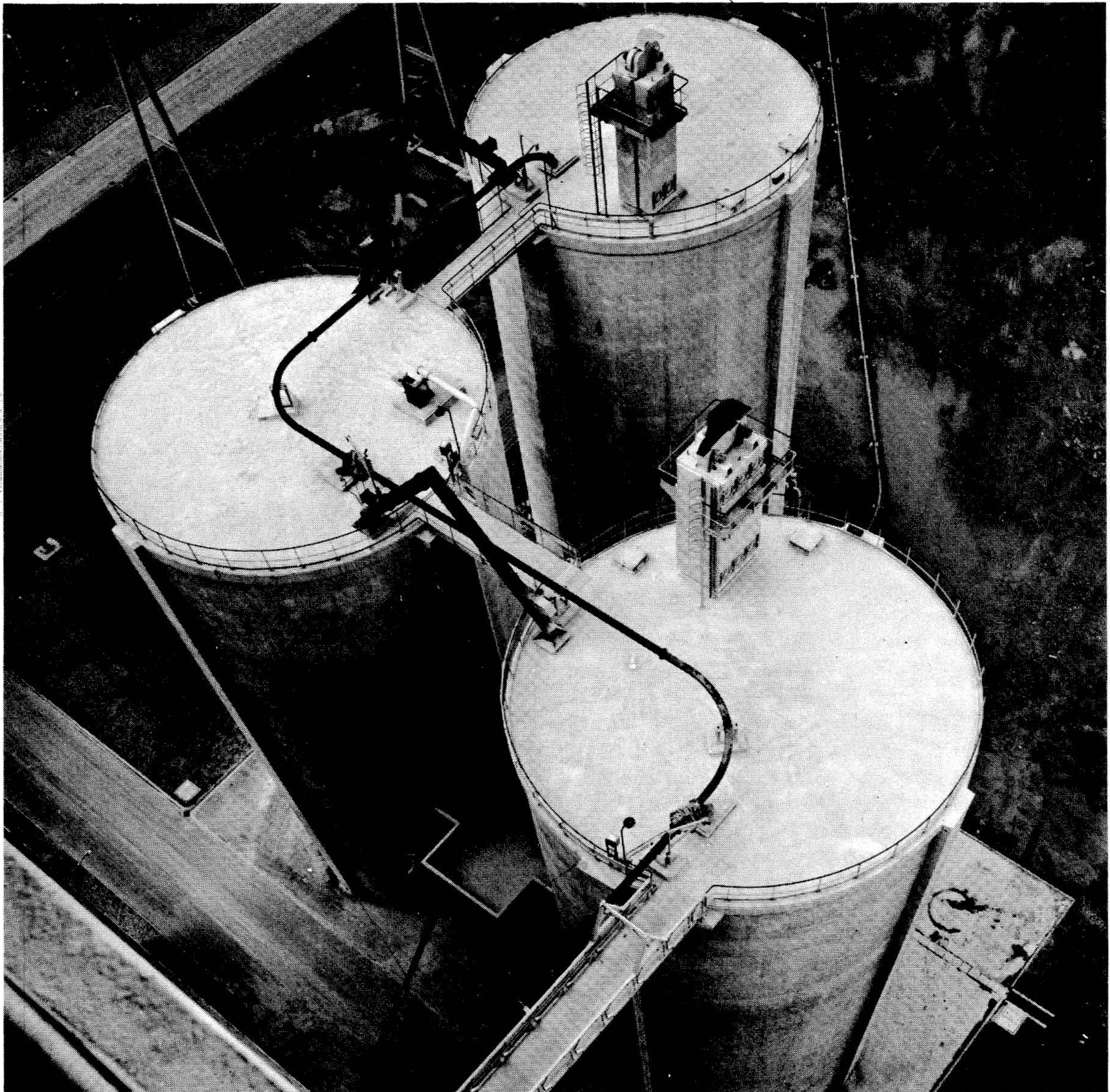
D'une manière générale, dans la construction courante, on ne se rend pas compte que la réaction d'hydratation du ciment est une réaction exothermique et qu'elle dégage de la chaleur. Quand on met la main sur un béton, on ne constate pas une élévation de température ; il n'y a que des cas très particuliers dans lesquels on peut la sentir. Dans le cas où l'on utilise les ciments prompts qui servent pour certains travaux de scellement, ils sont employés en mortiers extrêmement riches et la réaction se fait en quelques minutes, on sent à la main que le mortier s'échauffe. Alors que, dans les bétons, quand il y a une proportion importante de granulats, que le durcissement est très lent et que la chaleur se dissipe au fur et à mesure de sa formation, on ne se rend pas compte de cet effet. On s'en rend compte dans la fabrication des produits en amiante-ciment.

L'amiante-ciment s'obtient en mélangeant des fibres d'amiante avec un ciment portland ; on met à peu près 10 à 20 % de fibres d'amiante, le reste étant du ciment ; cette bouillie passe sur des machines à carton et est ensuite égouttée. On en fait des plaques exactement comme l'on fait des feuilles de carton. Elles sont ensuite comprimées entre des plaques d'acier pour les amener à un rapport eau-ciment convenable ; ces plaques sont alors conservées pendant 24 heures dans l'eau. On constate à ce moment-là un dégagement extrêmement net de chaleur ; au moment où l'on sort les empilages de feuilles d'amiante-ciment et de tôles, on ne peut pas mettre la main sur les tôles qui sont à 70-80 °C. C'est une réaction très sensible.

Le cas important pour l'effet thermique est celui des barrages ; le problème du dégagement de chaleur qui accompagne l'hydratation du ciment a été étudié.

Dans le cas des barrages, on peut avoir des augmentations de température de plusieurs dizaines de degrés ; si l'on ne prend aucune précaution cela pourrait être catastrophique. Au moment du dégagement de chaleur, soit dans les tout premiers jours, le béton est encore un peu plastique ; il supporte, sans création de trop de contraintes, les dilatations thermiques mais, ensuite, les conditions de conservation sont des conditions adiabatiques : il n'y a pratiquement pas d'échanges

entre le barrage et l'ambiance. Il y en a, c'est un fait, mais ils sont extrêmement faibles, car dans un barrage la surface extérieure est très faible par rapport à la masse. Donc, les échanges de chaleur entre le béton du barrage et l'extérieur sont extrêmement faibles ; tout se passe comme si l'on avait une conservation adiabatique. La masse du barrage pourrait rester à une température de plusieurs dizaines de degrés supérieure à la température ambiante pendant des mois ; au moment où le barrage commence à se refroidir, car petit à petit il se refroidit, le béton est déjà dur et rigide et les contraintes qui accompagnent la contraction thermique peuvent amener des ruptures dans la masse, susceptibles de mettre en cause la solidité de l'ouvrage. On cherche, dans les barrages, à réduire au maximum ce dégagement de chaleur, cet effet de la température. On joue sur le ciment et sur les procédés constructifs.



Voie sèche : silos d'homogénéisation de farine.

On coulera les bétons par plots séparés de façon à ce que les masses soient relativement petites ; ensuite lorsque ces plots auront durci et se seront refroidis ils seront clavés les uns avec les autres.

On peut aussi refroidir la masse par des circulations d'eau au moyen de tuyaux dans la masse même du béton ; le refroidissement ne serait sensible que si l'on faisait couler des saumures.

On joue aussi sur le ciment ; voici quelques indications concernant les quantités de chaleur dégagées par les différents constituants du ciment (en calories par gramme) :

	7 jours	28 jours	6 mois	Totale
3 CaO,SiO_2	110	120	120	120
2 CaO,SiO_2	20	45	60	62
4 CaO,Al_2O_3,Fe_2O_3	40	50	70	100
3 CaO,Al_2O_3	185	205	207	207
MgO	–	–	–	203
CaO	–	–	–	279

Ce qui est important, au point de vue de l'élévation de température dans le béton de grosse masse, ce sont les dégagements de chaleur aux courtes durées, pratiquement pendant 24 ou 72 heures. A noter qu'il y a d'énormes différences suivant les constituants.

Les Américains ont étudié ces questions vers 1930, au moment où ils ont fait les grands barrages du Colorado ; en particulier ils ont montré que, si l'on voulait avoir un dégagement de chaleur relativement mesuré, il fallait diminuer le silicate tricalcique en faveur du silicate bicalcique et diminuer l'aluminate tricalcique en faveur de l'alumino-ferrite.

Ceci se traduit par une diminution des résistances mécaniques, c'est-à-dire que l'on est amené finalement à accepter un compromis. Il faut savoir absolument ce qu'on veut. Dans le cas des barrages, les résistances initiales du béton ont relativement peu d'importance ; ce qui importe ce sont les résistances finales. Alors les ciments à faible chaleur d'hydratation sont des ciments à durcissement lent, ce qui ne représente pas d'inconvénients sauf dans le cas où l'on fait le bétonnage par temps froid ; à ce moment-là, le durcissement est insuffisant.

En France, on dispose de ciments à très faible teneur en aluminate tricalcique ; dans la vallée du Rhône, on fait du ciment à haute teneur en silice, puis on dispose de toute la gamme des ciments riches en laitier. Les ciments riches en laitier sont des ciments à faible chaleur d'hydratation, ils peuvent donc être utilisés pour les bétons de masse.

Un portland standard dégage environ 80 à 90 calories par gramme en 7 jours et de 100 à 128 calories en 28 jours. Un ciment à faible dégagement de chaleur : 50 à 55 calories en 7 jours et 65 à 70 calories par gramme en 28 jours.

Variations de volume qui accompagne l'hydratation des ciments

On observe des phénomènes différents selon que l'on examine les changements de volume absolu ou les changements de volume apparent.

Le volume absolu d'une pâte de ciment, c'est le volume absolu des grains plus le volume de l'eau. L'hydratation s'accompagne toujours d'une contraction, d'une diminution du volume absolu et l'on a toujours : ciment anhydre + eau > volume absolu ciment hydraté, cela est une chose absolument générale dans l'hydratation des corps ; c'est en somme, un réarrangement des ions qui se fait en les tassant. Du point de vue volume absolu, on a une contraction.

Au point de vue du volume apparent (volume extérieur de l'ensemble), lorsqu'on conserve un ciment, un mortier ou un béton dans l'eau, on constate une augmentation du volume apparent. Cette

augmentation est faible. Pour les ciments portlands, c'est de l'ordre de 0,2 % du volume de ciment conservé dans l'eau liquide. Quand on conserve des bétons dans l'air sec, le volume apparent diminue, c'est le phénomène du retrait.

Quand le béton est conservé de telle sorte que son eau ne puisse s'évaporer, on peut se demander ce qui se passe ; il semble bien qu'il y ait un retrait. Ce retrait peut du reste être assez masqué du fait du phénomène thermique. Mais si l'on facilite la dissipation de la chaleur, on constate que, même sans absorption d'eau et sans évaporation, le béton se contracte.

Voilà donc comment se présentent les phénomènes de variation de volume.

Le phénomène de retrait est un phénomène extrêmement complexe : le ciment intervient, les conditions de mise en œuvre également ; en cas d'ennuis, le constructeur rejette la cause sur le ciment et le cimentier sur l'utilisateur.

Il convient d'attirer en premier lieu l'attention sur le retrait avant prise, dit retrait plastique, étudié depuis quelques années seulement.

Lorsqu'une contraction se produit au sein d'un mortier ou d'un béton, encore mou, et si cette contraction est réprimée par un moyen quelconque, il n'apparaît pas de tensions importantes au point de vue technique, ou alors le mortier a été placé dans des conditions inadmissibles de conservation initiale. Sans fissures apparentes, il se produit dans le mortier mou, des relâchements de structure et il faut s'attendre à des affaiblissements aux points où ces relâchements se produisent : c'est là que les contraintes de retrait ou d'expansion provoqueront plus tard des fissures s'il y a opposition au retrait du béton durci.

Il convient donc d'éviter soigneusement la dessiccation d'un mortier ou béton avant la prise initiale.

On se préoccupe le plus souvent du retrait à la dessiccation (retrait hydraulique) ; souvent le retrait thermique joue un rôle beaucoup plus important.

En ce qui concerne le retrait à la dessiccation, et l'influence du ciment, il apparaît nettement que la finesse de mouture est le principal facteur à envisager. Pour un même clinker, dès qu'on augmente la finesse de mouture, on augmente le retrait. En revanche il ne semble pas que l'alite ait une influence néfaste, comme on l'a cru longtemps.

On essaie de s'accommoder du retrait qui présente différents inconvénients. D'abord c'est la création de contraintes au sein des ouvrages ; il faut éviter que ces contraintes puissent nuire à la solidité de l'ouvrage. Ce qui est le plus gênant dans le retrait, c'est la fissuration, effet indirect du retrait. C'est l'effet le plus visible, par conséquent c'est celui auquel on prête le plus d'attention. Les discussions auxquelles donne lieu la fissuration sont nombreuses et ne sont pas près de s'éteindre.

On a insisté surtout sur l'effet du ciment, mais il est bien évident que le ciment n'est pas le seul facteur en cause. On a indiqué les autres facteurs qui interviennent et en particulier qu'en augmentant la dimension maximale des agrégats, dans certains cas, on réduisait légèrement le retrait du béton et sa tendance à la fissuration. Un facteur très important sur lequel on insiste beaucoup c'est le rapport $\frac{\text{eau}}{\text{ciment}} = \frac{e}{c}$ dans le béton ; on constate que le retrait augmente avec ce rapport, quand on augmente l'eau on augmente le retrait et surtout avec le dosage en ciment, c'est-à-dire que l'excès d'eau est moins gênant pour des bétons maigres que pour des bétons riches.

Les conditions de conservation au premier temps sont très importantes. On doit faire des bétons aussi secs que possible en fonction des moyens de mise en place dont on dispose, mais une fois que le béton est mis en place, il est extrêmement important de le conserver humide, d'où les prescriptions d'humidification des bétons frais. Il y a même des techniques très mécanisées, techniques pour l'emploi des produits de cure. Dès qu'un béton est décoffré, on protège la surface

par une pellicule imperméable qui empêche l'évaporation de l'eau ; ce système est très employé pour les pistes et les routes en béton.

L'adhérence du ciment et du granulat, la nature des granulats, interviennent beaucoup pour l'hétérogénéité du béton. Enfin, il y a un certain nombre de choses dont il faut que le constructeur sache tenir compte.

La perméabilité

La perméabilité des bétons est due le plus souvent à la présence de microfissures. Les bétons microfissurés ont des résistances à la compression qui sont pratiquement les mêmes que les bétons non microfissurés, mais en ce qui concerne la résistance à la traction et la résistance à la flexion, les résistances sont assez fortement diminuées.

En ce qui concerne l'influence du ciment, il faut savoir que pour que les bétons soient imperméables, en dehors des microfissurations, il faut que le ciment renferme un certain pourcentage d'éléments très fins, des grains inférieurs à 10 microns. Si l'on supprime dans le ciment ces éléments très fins, on constate que le béton présente une certaine perméabilité ce qui entraînera une altération beaucoup plus grande du béton.

La perméabilité de la pierre de ciment, hydratation pratiquement terminée, dépend étroitement du rapport e/c, comme le montre le diagramme emprunté à Powers et collaborateurs *(fig. 2)*.

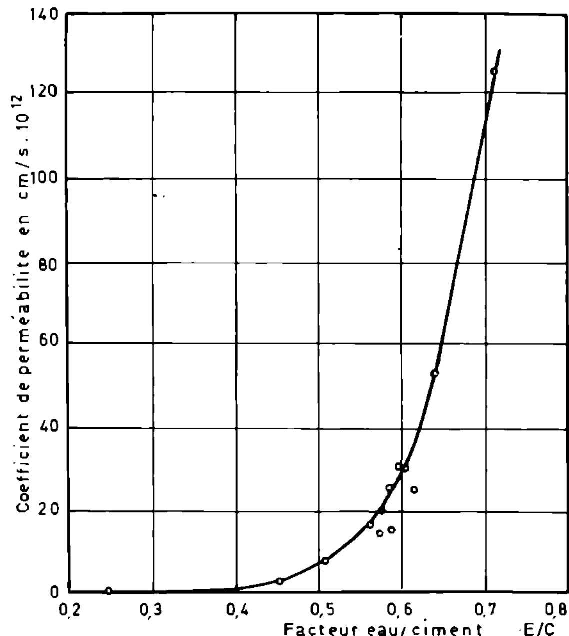


Fig. 2

ACTIONS DU MILIEU

Altérabilité des bétons

Au cours de leur existence les bétons peuvent être soumis à un ensemble d'actions susceptibles de les altérer ou même de les détruire complètement. Ces actions sont d'ordre physique ou chimique. Ce sont des agents naturels ou artificiels. Ils sont très nombreux, mais nous verrons que ces actions se schématisent tout de même assez facilement.

En ce qui concerne les phénomènes d'ordre physique, le principal est le gel. Les autres intempéries sont relativement moins nuisibles, sinon sur les bétons jeunes qui, au moment de leur confection, peuvent être très sensibles aux intempéries.

La matière ayant une constitution atomique discontinue, les corps réels sont nécessairement hétérogènes, mais ils peuvent être homogènes à une certaine échelle et à une certaine approximation ; c'est en ce sens que le mot sera pris par la suite.

Le béton frais est essentiellement hétérogène : on peut le considérer comme constitué d'une pâte plastique (ciment, eau et air émulsionnés) enrobant des particules inertes plus grossières. C'est

à l'échelle de ces particules (granulats) que la pâte plastique peut être homogène. La stabilité se traduit par l'absence de ségrégation des gros éléments, et par l'absence de ressuage interne, dans la pâte plastique ; ségrégation et ressuage susceptibles de provoquer des solutions de continuité entre le granulat et la pâte liante.

Homogénéité et stabilité du béton frais, mis en place, paraissent jouer un rôle considérable dans la qualité primordiale du matériau, sa pérennité. D'une manière assurément schématique, on peut dire que le béton frais doit avoir une consistance convenable pour permettre sa mise en place correcte, en fonction des moyens dont on dispose, mais que, celle-ci réalisée, il est souhaitable qua la pâte liante soit, le plus rapidement possible, figée et que l'eau de gâchage soit en quelque sorte rigidifiée.

La période qui nous intéresse ici précède les réactions chimiques d'hydratation proprement dites ; il est souhaitable en somme que le seuil de cisaillement de la pâte plastique soit assez élevé ou, en d'autres termes, que l'eau de gâchage perde son caractère liquide dans le béton en place. Le seuil de cisaillement, c'est-à-dire la limite au-dessous de laquelle une faible contrainte ne provoque ni déformation, ni écoulement de la matière, est lié aux charges électriques ; c'est donc le phénomène physique de l'adsorption de l'eau à la surface des grains de ciment qui conditionne la stabilité de la pâte liante et pratiquement la pérennité du béton.

Voici quelques exemples :

— la gélivité des bétons dépend, pour une large part, du ressuage par gravité, susceptible de former des interstices d'assez grandes dimensions, où le gel de l'eau provoque des expansions dangereuses. Le béton cyclopéen — où d'énormes blocs étaient placés au sein d'un béton plastique — a dû être abandonné pour cette raison, dans la construction des barrages, des lentilles d'eau se formant, par ressuage, sous les blocs. Les recommandations habituelles, dosage en ciment, compacité, rapport e/c faibles, serrage énergique, vont bien dans le sens indiqué ;

— les bétons à air entraîné sont systématiquement utilisés aux États-Unis, pour leur résistance au gel. Ils peuvent présenter une pseudo-thixotropie, phénomène correspondant à une rigidification très rapide après mise en place et permettant la réalisation de la nouvelle technique américaine des bétons routiers.

Les bulles d'air stables, qui ont sensiblement les mêmes dimensions que les grains de ciment (20 à 40 μ, en moyenne), jouent un rôle analogue à celui des grains fins solides et sont particulièrement favorables pour les bétons pauvres en grains fins, bétons maigres et peu serrés, qui ont tendance à ressuer. Vis-à-vis de la plasticité et de la fluidité du béton frais, les bulles d'air, déformables, jouent un peu le rôle d'un fluide et permettent de réduire l'eau de gâchage. Si les bulles d'air jouent un rôle analogue à celui de l'eau, pour la fluidité, elles jouent, pour la rétention de l'eau, un rôle analogue à celui des grains de ciment : on gagne doublement en ressuage, ce qui, en dehors d'autres facteurs, améliore la tenue au gel.

— Les armatures du béton armé sont protégées contre l'oxydation par l'alcalinité du milieu ; le recouvrement, pour être efficace, doit avoir une épaisseur minimale, mais on doit également insister sur la qualité de l'enrobage des fers. Plutôt que de rechercher le maximum de compacité du béton, il est préférable d'utiliser un dosage en ciment assez élevé et une quantité d'eau suffisante pour obtenir une bonne ouvrabilité et une mise en place facile sans moyen de serrage trop énergique. Les rapports e/c, compris entre 0,5 et 0,6 paraissent les plus indiqués, car des consistances trop sèches risquent de mal assurer l'enrobage des armatures et les consistances trop humides de faciliter la ségrégation ou un ressuage susceptible de faciliter la corrosion le long de la génératrice inférieure des armatures horizontales. Là encore, le point important semble être que l'eau soit figée aussi rapidement que possible dans le béton frais en place.

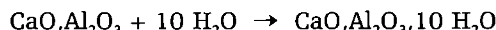
— Le ressuage de la pâte liante fraîche s'accompagne d'une certaine contraction ; celle-ci est contrariée par les granulats du béton, sans qu'apparaissent des contraintes, techniquement importantes, en raison de la plasticité de la pâte, mais des relâchements de structure sont à craindre et l'on peut s'attendre à des affaiblissements aux points où ces relâchements se produisent ; c'est là que plus tard les tensions de retrait du béton durci provoqueront des fissures.

Recristallisation

Ce phénomène peut se produire avec les aluminates hexagonaux métastables et il est particulièrement net avec le ciment alumineux, où le rôle de l'eau libre est plus manifeste, et où elle peut entraîner de graves désordres.

Le constituant essentiel du ciment alumineux est l'aluminate CaO,Al_2O_3 et, pour simplifier, je raisonnerai sur l'aluminate pur.

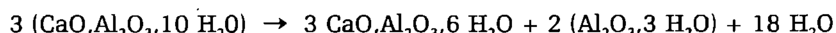
A la température ordinaire, l'hydratation se fait suivant la réaction :



$$CaO,Al_2O_3 + 10\ H_2O \rightarrow CaO,Al_2O_3,10\ H_2O$$

et le durcissement est strictement conforme au schéma de Le Chatelier : dissolution de l'anhydre, sursaturation par rapport à l'hydrate, qui cristallise.

L'aluminate monocalcique hydraté pseudo-hexagonal, qui prend ainsi naissance, est métastable et peut se transformer, lentement à froid, rapidement à chaud, en aluminate tricalcique hydraté cubique, suivant la réaction :



$$3\ (CaO,Al_2O_3,10\ H_2O) \rightarrow 3\ CaO,Al_2O_3,6\ H_2O + 2\ (Al_2O_3,3\ H_2O) + 18\ H_2O$$

On a assez vite reconnu que les incidents, parfois graves, de perte de résistance auxquels avaient donné lieu les bétons de ciment alumineux avaient été accompagnés de cette transformation et l'on a initialement pensé à associer la perte de résistance à la formation de l'aluminate cubique.

Un examen plus approfondi a montré que c'est aux solutions de continuité occasionnées par ces dix-huit molécules d'eau libérées (60 % de l'eau de l'aluminate hexagonal) et à l'augmentation de la porosité qui en résulte que l'on peut attribuer la chute des résistances mécaniques, qui peut être des trois quarts. Et il a été montré d'ailleurs que, dans certaines conditions de cristallisation, l'aluminate cubique et l'alumine hydratée pouvaient apporter une contribution aux résistances, sensiblement équivalentes à celle de l'aluminate hexagonal (Alègre).

Cette manière de voir a permis de justifier les règles empiriques, énoncées antérieurement qui permettent d'éviter les désordres constatés naguère dans l'emploi des ciments alumineux :

1°) Éviter les sables renfermant les alcalis libérables ; une précaution efficace est d'éliminer, dans le sable utilisé, les particules de dimensions inférieures à 0,5 mm environ, où les alcalis libérables, s'il y en a, se trouvent concentrés.

2°) Gâcher avec un minimum d'eau ; on utilisera un rapport e/c inférieur à 0,4. L'élimination des parties fines du sable facilite ce rapport.

3°) Faire un béton ouvrable et compact : en l'absence d'éléments fins dans le sable, l'ouvrabilité et la compacité ne peuvent être obtenues qu'avec un dosage suffisant en ciment, de l'ordre de 400 kg/m^3 (fonction d'ailleurs de la granularité de l'agrégat) et une mise en place par vibration ou serrage énergique.

4°) Éviter une élévation intempestive de la température à la prise.

La libération de l'eau au sein de la pâte produit un effet de mouillage précisé par Alègre qui a montré que la simple imprégnation par l'eau de mortiers hydratés en $3\ CaO,Al_2O_3,6\ H_2O$ et $Al_2O_3,3\ H_2O$, préalablement séchés, peut entraîner par rapport à la même éprouvette sèche une chute de résistance mécanique de l'ordre de 40 %. Le phénomène est d'ailleurs réversible puisqu'un nouveau séchage permet de retrouver la résistance initiale. Une immersion dans l'huile n'affecte pas la résistance du même mortier séché.

Altérations chimiques

Les désagrégations d'origine chimique sont de plusieurs sortes.

Corrosion des bétons par les eaux très pures, qui sont les eaux de fonte des neiges, les eaux des régions granitiques, les eaux à très faible degré hydrotimétrique semblables à l'eau distillée. Elle s'opère par dissolution de la chaux libre et même de la chaux des aluminates et silicates hydratés. On peut dire que tous les bétons devraient être altérés par l'eau puisqu'ils renferment tous un peu de chaux, des silicates et aluminates de chaux susceptibles de s'hydrolyser. En fait, si les bétons ne sont pas altérés c'est que normalement ils sont protégés superficiellement par la carbonatation de cette chaux. Dans les eaux courantes, il y a toujours un peu de bicarbonate de chaux en dissolution. Ce bicarbonate de chaux réagit sur l'hydrate de chaux pour donner du carbonate.

Mais dans le cas où l'on aurait affaire à des eaux dans lesquelles il n'y a pas de bicarbonate, il y a dissolution de la chaux dans l'eau. Cela arrive même avec des eaux dans lesquelles on peut avoir du bicarbonate en dissolution si l'on a un excès de CO_2 ; c'est le cas de certaines eaux thermales. La quantité de bicarbonate en solution ne sature pas ce CO_2 en excès ; ces eaux-là sont susceptibles de dissoudre la chaux du ciment, donc d'altérer et, quelquefois très rapidement, les bétons. On cite le cas d'une canalisation d'eau posée en Bretagne, terrain granitique, pour transporter des eaux très pures, la conduite en portland a été altérée en très peu de temps ; les eaux très pures, de fonte des neiges en particulier, peuvent avoir cette action. Dans l'eau de pluie ordinaire, il y a toujours un peu de CO_2 en dissolution, mais extrêmement peu ; par conséquent, il n'y a pas dissolution de la chaux par capillarité mais carbonatation superficielle. Donc l'eau de pluie n'est pas un agent d'érosion, en France, pour le béton.

Les solutions aqueuses très acides sont très nocives pour le béton. Dans la nature, les eaux acides sont peut-être rares, ce sont, par exemple, les eaux de tourbières : les acides humides se dissolvent partiellement dans l'eau et l'on arrive à des eaux naturelles dont le pH présente une acidité de l'ordre de 4.

Il existe dans les tourbières des eaux acides, acidité due soit aux acides organiques, soit au CO_2 dont le pH est de 4. Ces eaux sont extrêmement nocives pour le portland. On ne peut pas, du reste, gâcher le béton dans ces eaux-là. Le contact des matières organiques s'oppose au gâchage du ciment. Une fois durci le béton peut se bien comporter mais c'est un autre problème. Avec les eaux industrielles, on retombe dans le problème des eaux acides : il s'agit d'acides minéraux ou d'acides organiques ; ainsi dans les laiteries, dans les vinaigreries, le béton peut se trouver attaqué par les acides organiques ou des acides minéraux.

Dans la nature, on ne trouve pratiquement pas d'eau alcaline ; on connaît toutefois des sables susceptibles de libérer des alcalis au contact de la chaux du ciment. Cela est extrêmement mauvais dans le cas du ciment alumineux. Des altérations de ciment alumineux ont pu être attribuées à cette cause. En particulier, le cas de poteaux pour ligne électrique qui avaient été faits en ciment alumineux qui ont été complètement altérés par cette cause chimique. Mais, ce qu'on trouve le plus souvent ce sont des eaux salines.

On trouve par exemple des eaux sulfatées, chlorurées, des eaux de mer.

Les plus redoutées sont les eaux séléniteuses, riches en sulfate de calcium. La désagrégation des portlands est alors due à l'action du sulfate sur l'aluminate hydraté, sans dissolution préalable de celui-ci, avec formation de sel de Candlot, par mécanisme d'expansion analogue à celui du foisonnement de la chaux vive par extinction.

On aura recours soit à un clinker de portland à très faible teneur en aluminate tricalcique, $3\ CaO,Al_2O_3$, ou à des ciments riches en laitier, où la réaction du sulfate a lieu avec l'alumine et la chaux en solution.

Dans le cas de l'eau de mer, les chlorures atténuent l'effet du sulfate et l'altération est beaucoup plus lente.

Enfin, il ne faut pas perdre de vue que le ciment n'est pas le seul facteur en jeu et qu'il convient de réaliser, dans tous les cas, un béton compact.

Carbonatation

Je voudrais enfin, pour terminer, faire au moins une allusion à la carbonatation du béton. A l'air atmosphérique, le béton se carbonate, c'est-à-dire que les composés calciques hydratés sont transformés en carbonate de calcium, silice et alumine, formes stables. C'est dire que la structure des hydrates est complètement détruite et remaniée. Or il est bien connu que la carbonatation n'altère nullement les résistances d'un béton de portland, bien au contraire.

On le comprend si l'on admet que l'eau d'hydratation et l'eau de constitution n'interviennent pas dans la cohésion de la pâte de ciment et que l'eau d'adsorption peut vraisemblablement conserver son rôle au cours de la carbonatation.

Il a été trouvé, pour les ciments composés, que les résistances à la compression augmentent avec la carbonatation lorsque ces ciments contiennent plus de 40 à 50 % de clinker-portland. Il y aurait une assez bonne corrélation entre l'augmentation des résistances, les profondeurs carbonatées et les gains de poids correspondants. L'augmentation relative des résistances serait d'autant plus élevée que le ciment contiendrait plus de clinker-portland.

La carbonatation des hydrates peut se traduire, selon le cas, par un gain ou une perte de poids :

– la carbonatation de $Ca(OH)_2$, 3 CaO,2 SiO_2,3 H_2O, 3 CaO,Al_2O_3,6 H_2O se traduit incontestablement par un gain de poids,

– en revanche, la carbonatation de CaO,Al_2O_3,10 H_2O et 3 SO_4Ca,3 CaO,Al_2O_3,30 H_2O, se traduit par une forte perte de poids et une libération sensible d'eau (60 % pour ce dernier).

On peut donc avoir selon le cas, augmentation de poids et de compacité, ou, au contraire, perte de poids et de compacité, avec les conséquences de perte de résistance que cela entraîne. C'est dire que de nouvelles expériences apparaissent nécessaires si l'on veut mieux interpréter les résultats expérimentaux dans l'étude de la carbonatation et de la cohésion du béton durci.

CONCLUSION

Dans ce rapide – et cependant trop long – exposé, nous nous sommes efforcés de montrer l'évolution de nos connaissances relatives aux ciments.

Quelques allusions ont été faites aux problèmes des bétons. Il est bien certain que le ciment, élaboré industriellement, ne correspond pas au stade final d'utilisation, mais qu'il est employé dans la préparation des mortiers et bétons dont les caractéristiques intéressent seules, en définitive, le constructeur.

Il est donc nécessaire, pour les progrès à venir de la construction, que les recherches sur le ciment et le béton soient menées de front et qu'une liaison étroite soit assurée entre le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées et le Centre d'Études et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques.

La fabrication des ciments *

IL se fabrique actuellement 500 millions de tonnes de ciment par an dans le monde. On pourrait penser, au vu de l'énormité de cette production, qu'il s'agit d'un matériau de conception ancienne et de logique de fabrication grossière. En fait, le portland n'est guère connu que depuis un siècle et les procédés d'élaboration employés n'ont rien à envier, par leur finesse et leur rigueur, à ceux des aciers ou produits chimiques modernes.

Nos lointains ancêtres ne connaissaient que la pierre taillée et la brique ; le gaspillage de main-d'œuvre, nécessitée par la préparation de ces matériaux, a été à l'origine de bien des maux de l'humanité – guerres, déportation, esclavage –. Il a fallu attendre l'époque contemporaine pour trouver un remède aux insuffisances des vieux liants de maçonnerie : sensibilité à l'eau des plâtres, fragilité des mortiers de chaux. La possibilité de construire des ouvrages monolithiques en béton, en satisfaisant aux impératifs d'esthétique, de coût, de rapidité de construction, de tenue aux intempéries et aux secousses sismiques, a libéré l'homme de lourdes charges économiques. Nous n'oserions pas aller jusqu'à dire que nous sommes, nous les cimentiers, des bienfaiteurs de l'humanité mais nous vous invitons seulement à imaginer ce que serait notre monde sans ciment et à trouver une découverte qui ait autant contribué à notre confort et symbolise mieux le progrès et la paix. On comprend la hâte de tout pays en voie de développement à construire « sa » cimenterie.

⁂

LE ciment, comme on le sait, se transforme en colle à durcissement lent, par gâchage à l'eau. La pâte adhésive obtenue permet la liaison des granulats en masses importantes formées au lieu même de l'utilisation, en nous évitant les efforts surhumains de mise en place qu'ont connus les hommes de Louksor, de Carnac ou de Baalbek.

La recherche fondamentale cimentière commence à peine l'étude de la nature de ces liaisons. Elles ont leur origine dans la structure des microcristaux d'hydrates formés et dans la façon avec laquelle l'eau est liée aux surfaces de ces hydrates. Grosso modo on peut dire que c'est la nature pseudo solide de cette eau qui confère au béton sa cohésion et sa dureté.

Bien sûr, nos ancêtres n'avaient pu, en l'absence de méthodes fines d'examen des structures telles que les diffractométries et la microscopie électronique, se poser le problème comme nous le voyons aujourd'hui. Le cheminement de leur pensée a été empirique : le moyen âge cuisait des calcaires purs et gâchait des mortiers de chaux, durcissant à l'air par carbonatation. Ce n'est qu'en 1818 que Vicat put expliquer pourquoi certaines chaux, faites à partir de calcaires un peu argileux, pouvaient durcir aussi sous l'eau : les silicates et aluminates de chaux, formés par la combinaison à haute température de la chaux avec la silice et l'alumine de l'argile, sont hydrauliques, c'est-à-dire durcissent par fixation d'eau et non plus, de gaz carbonique.

---

* Cet article condense l'essentiel des idées émises dans les exposés de MM. Bosc et Rabot.

R. RABOT
Directeur des Laboratoires
de la Société Lafarge

J. BOSC
Directeur des Laboratoires
des Ets Poliet et Chausson

On a donc pu définir, au siècle dernier, une recette de fabrication consistant à cuire une pierre contenant environ quatre parties de calcaire pour une d'argile. La nature fournit cette marne en quelques points privilégiés : le ciment dit naturel obtenu par cuisson directe, à Beffes et au Teil, a été employé il y a 100 ans, dans les fondations de la Tour Eiffel et sur les chantiers du canal de Suez.

Depuis cette date, les efforts des cimentiers ont porté sur la recherche de procédés permettant de reconstituer l'homogénéité microscopique de ces marnes, à partir de matières premières hétérogènes, proches des lieux de consommation du ciment, et permettant donc d'abaisser les coûts des liants rendus à la bétonnière.

Le seul moyen auquel on pense pour obtenir cette homogénéisation, est la division par broyage fin des constituants et brassage des particules en suspension dans un fluide. Les cimentiers de 1914-1940 employaient l'eau comme fluide ; ceux de l'après-guerre utilisent l'air ; ces procédés sont connus sous les dénominations respectives de cuisson par voie humide et par voie sèche ; ils conduisent tous deux au même produit final, le clinker.

***

TOUT ce qui touche à la fabrication et à l'emploi des ciments, s'éclaircit si l'on tient compte de la nature cristalline des produits initiaux, semi-finis et finis. Qu'il s'agisse de la cuisson du clinker ou de l'hydratation du ciment, les deux phénomènes se traduisent par la démolition d'un édifice cristallin et un transport d'ions s'ordonnant en un nouvel édifice cristallin d'un composé différent. Le transport d'ions est d'autant plus facile :

a) que leur mobilité est accrue par l'élévation de température et par l'existence d'une phase fluide entre cristaux ; le phénomène nous est bien connu en ce qui concerne l'hydratation ; le ciment durcit plus rapidement par temps chauds et s'hydrate incomparablement plus vite dans l'eau qu'à l'air humide. Les phénomènes sont semblables lors de l'opération de transformation du mélange « argile-calcaire » en cette pierre artificielle appelée clinker, constituée de silicates et aluminates de chaux. En ajoutant au cru des matières — comme de l'oxyde de fer — susceptibles d'augmenter la quantité de phase fondue, et en élevant jusqu'à 1500 °C la température de cuisson, les cimentiers obtiennent la combinaison complète des éléments du cru.

b) et que les éléments différents ont moins de peine à se libérer des composés de départ et une moindre distance à parcourir pour se combiner. Vous savez déjà que le ciment broyé plus finement s'hydrate plus rapidement du fait de sa plus grande surface en contact avec l'eau et qu'un gâchage plus prolongé donne une meilleure répartition des hydrates dans les granulats, et par là, une meilleure résistance.

Dans la fabrication du ciment lui-même, la cuisson du clinker est, de même, tributaire de la finesse

et de l'homogénéisation des composants du cru. Ce souci a conduit les cimentiers à recourir à de très puissantes installations de mélange de cru avant et après broyage, et à devenir les principaux consommateurs d'énergie électrique par le double broyage du cru, avant cuisson, et du clinker aggloméré par ses 20 % de matières fondues, lors de la cuisson.

***

L'INFLUENCE des impuretés, des sels et des tensio actifs sur les caractéristiques des bétons s'explique par les effets de ces corps sur les divers stades de croissance des cristaux d'hydrates : vitesse de désagrégation des cristaux du clinker, vitesse de formation des germes cristallins d'hydrates, vitesses de développement des diverses faces de ces cristaux, inclusions diverses à l'intérieur de ces derniers.

Dans le phénomène de clinkérisation, c'est-à-dire de formation à 1400/1500 °C des composants du clinker, les cimentiers se sont aperçus dans les dernières années de l'importance de tous ces facteurs secondaires sur la structure et la texture de ses composants ; ces facteurs sont : la constitution minéralogique et la granulométrie des composants du cru, la présence d'impuretés des matières premières agissant aux divers stades du traitement thermique, l'allure de la courbe temps-température dans le four et le refroidisseur qui le suit, l'inclusion d'une douzaine d'éléments du tableau de Mendeleiev dans les réseaux des quatre cristaux ou microcristaux formés à partir des cinq éléments principaux : silice, fer, alumine, chaux et magnésie. C'est l'ensemble de tous ces facteurs qui fait que deux ciments de compositions chimiques très voisines peuvent avoir des personnalités très différentes. On retrouve là une analogie au comportement des végétaux, animaux et humains, si sensibles à la présence d'oligo-éléments dans leur nutrition.

Cette prise de conscience de l'importance de phénomènes tels que les défauts de réseaux a ouvert la voie à un ensemble très vaste de recherche cimentière à l'échelle internationale.

***

CETTE recherche ne vise pas la simple autosatisfaction des chercheurs. Son but est de fournir des liants à caractéristiques améliorées : moindre retrait, résistances précoces accrues, meilleure tenue aux agressions chimiques, etc. Elle fait appel aux connaissances acquises dans les techniques de pointe telles que les semi-conducteurs ; elle utilise les appareils les plus récents des études de structure et composition de la matière : diffractométrie fine, analyses thermogravimétrique et thermopondérale de précision, microscopie électronique, ainsi que les diverses spectrométries : du spectrophotomètre à absorption atomique, à la fluorescence et enfin à la microsonde de Castaing. Il reste certainement beaucoup plus à découvrir dans le ciment que ne l'ont fait nos ancêtres dans les siècles écoulés.

Le cheminement intellectuel de nos chercheurs est actuellement le suivant :

a) connaître parfaitement la constitution et les propriétés des quatre composants principaux du clinker purs, préparés synthétiquement, et cela, pour chacun d'eux, dans leurs diverses variétés polymorphiques.

b) étudier ces mêmes composants, tels qu'ils se forment dans le clinker industriel, c'est-à-dire en présence de toutes les impuretés présentes dans les crus et dans les conditions de traitement thermique du four industriel.

c) définir enfin le mode opératoire industriel qui donnera le clinker le mieux adapté à l'obtention de chacun des ciments que vous souhaitez.

Ces quatre composants sont : les silicates tricalciques et bicalciques, désignés par le cimentier par les sigles C_3S et C_2S (ou plutôt SC_3 et SC_2 pour vous qui vous piquez de modernisme) et présents à raison de 55 et 23 % environ, et les aluminates C_3A et C_4AF, présents eux-mêmes à raison de 10 et 12 % (S, A, F, C, désignant, vous l'avez deviné la silice, l'alumine, le fer et la chaux).



Four de cimenterie et télécommande.

JE crois avoir assez montré que notre industrie est physico-chimique et qu'une cimenterie se construit autour de son laboratoire. C'est un point de vue qu'il faut pardonner à un homme de laboratoire ; le centre du monde est toujours l'endroit où l'on se trouve : l'examen des cartes murales de toutes les aérogares du monde en est la preuve.

La pièce maîtresse d'une usine est son four. En amont sont les installations d'homogénéisation du cru, et en aval, de broyage de clinker et d'ajouts.

Les exigences de régularité de qualité des ciments se traduisent à l'heure actuelle en impératifs de dispersion très réduits des compositions chimiques des crus broyés. Certaines carrières permettent encore une approche correcte de la composition cherchée par des chargements simultanés en divers points par ripage ou par mines et pelle, suivis de mélangeage après broyage, soit en cuves soufflées en voie humide, soit en silos brassés pneumatiquement en voie sèche.

Les carrières des nouvelles cimenteries, mieux placées commercialement, n'offrent pas la même facilité et c'est la raison pour laquelle nos ancêtres les ont dédaignées. La technique actuelle fait appel à un procédé devenu fréquent en traitement de minerais et consistant à préhomogénéiser le concassé, sous abri, par dépôts en lits superposés et reprise en tranches verticales (c'est le principe même du sandwich au jambon et au beurre). On reconstitue donc, en fait, une carrière homogène à l'échelle du mètre cube ; ce dispositif permet simultanément de corriger les imperfections de la nature par des additions de matières de correction, dosées, et de remédier à la nécessité d'alimenter en continu l'ensemble four-broyeur à cru à partir d'une carrière ne travaillant que 30 ou 40 heures par semaines. Ces halls de préhomo atteignent des dimensions gigantesques puisque celui d'une grande usine parisienne peut contenir près de 40 000 t de cru, en deux tas, l'un étant en construction horizontale par chariot verseur et l'autre en reprise verticale par excavation à la roue-pelle. Ce bed-piling, comme l'appellent les Franglais, permet l'alimentation du broyeur en un produit de composition rigoureusement constante pendant toute la reprise d'un tas.

Bien sûr nous ne sommes pas infaillibles, et on peut mettre en doute la constance de composition de tas à tas. Effectivement, elle est difficile à atteindre rigoureusement ; l'emploi d'échantillonneurs en continu entre le concassage de carrière et la préhomo est cependant un moyen d'approche efficace (quoique délicat du fait des tendances au collage de nos matières partiellement argileuses). Ils nous permettent à la fois de connaître les compositions du tas de bed-piling et des matières en chaque point du front de carrière. En recherchant une composition du tas légèrement différente de celle de la farine, et toujours écartée, dans le même sens, par rapport à la consigne, on peut facilement ajuster, par des ajouts dosés en continu à l'alimentation du broyeur, la composition du produit broyé.

L'homogénéisation finale à l'échelle du mm^3 s'obtient à la fois au broyage du cru et dans les silos de mélange des farines qui y font suite. Ces silos, généralement construits en béton précontraint en coffrages glissants, sont équipés sur leur plancher de caissons à plaques de métal fritté poreux. Ces caisses reçoivent de l'air comprimé basse pression et assurent une fluidification de la farine du silo. La variation périodique de pressions dans chacun des quatre groupes de caissons entraîne un mouvement ascendant de la farine au droit des caissons les plus alimentés et il en résulte un brassage homogénéisateur. La superposition du silo homogénéisateur et du silo de stockage de farine finie permet une vidange rapide, de l'un vers l'autre, après les 2 heures de brassage.

***

LA gestion de l'atelier cru par le laboratoire est facilitée par :

– une bonne connaissance des diverses zones de carrière acquise par les études des géologues et les analyses des carottes de sondage de reconnaissance,
– l'exploitation des informations fournies par l'échantillonneur placé entre carrière et préhomo et les analyses rapides faites par complexométrie et fluorescence sur les échantillons collectés,
– les examens chimiques des matières de correction.

Le traitement de l'ensemble de ces informations est de plus en plus fréquemment fait sur ordinateurs. Les calculs auxquels on doit faire face pour maintenir constants cinq éléments de la farine, fabriquée

à partir de 3, 4 ou 5 sources de matières, chacune d'elle pouvant être extraite de 1 à 20 zones de carrière, dépassent les possibilités du cerveau humain. Si vous y ajoutez les contraintes apportées par l'optimisation de l'exploitation de carrière à long terme, par la nécessité de conserver un front de carrière n'ayant pas le profil des côtes du Péloponnèse, et la recherche du prix de revient minimum, vous percevez la complexité du problème mathématique.

***

IL a été peu question de la voie humide, pratiquement abandonnée dans les cimenteries récentes des régions à énergie thermique coûteuse comme l'Ouest européen. Le gain de 6 F à la tonne de clinker apporté par la suppression de l'eau de la pâte et la cuisson en farine, se réduit toutefois dans le cas de crus de carrière très humides ; il se construit encore quelques fours à voie humide dans le monde ; ils atteignent des dimensions considérables, de l'ordre de 7,5 m de diamètre × 250 m de longueur.

On a cherché à convertir des usines à pâte en usines voie semi-sèche, en filtrant ces pâtes et cuisant les gâteaux obtenus sur grille de préchauffage Lepol. Le procédé a l'avantage de conserver la simplicité du traitement du cru et de tirer parti de la facilité de dispersion en éléments très fins des matières brutes par délayage à l'eau. Cette technique n'a pas eu de diffusion mondiale.

Une autre forme de cuisson semi-sèche a été à la mode dans les années 50 : la granulation des farines à l'assiette oblique présente l'avantage de fournir au four un cru en éléments presque monogranulaires et résistants à l'abrasion, si la minéralogie est favorable. Cet état lui confère la propriété d'éviter les entraînements de poussières par les fumées, et de favoriser les échanges thermiques en préchauffage, cuisson et refroidissement. Le préchauffage peut alors se faire, soit sur grille Lepol, soit dans le four rotatif lui-même ; la cuisson se fait toujours en four rotatif.

Il existe encore quelques usines qui cuisent leurs granules en four droit, avec introduction du combustible soit à la granulation soit à l'entrée du four. Mais les mauvais rendements thermiques et l'hétérogénéité de la cuisson ont empêché d'en conserver le principe dans les grands fours modernes.

La granulation nécessitant encore 13 % d'eau environ, on ne peut abaisser la consommation calorifique que des 1350 th/t de la voie humide à 860 th/t.

Seule la cuisson en farine permet d'atteindre les 750-800 th/t et de s'approcher des 450-500 th/t théoriques. Le délicat problème des échanges thermiques à basse température entre fumées et farine, mal résolu dans les tubes rotatifs, difficile à réaliser en lit fluidisé, a trouvé sa solution par l'emploi de préchauffeurs à turbulence précédant le four rotatif de clinkérisation.

Ces préchauffeurs combinent un principe d'échanges thermiques à équi-courants dans les carneaux (farine en suspension dans les gaz) et un principe de contre-courant, réalisé en soutirant la farine par des cyclones en divers points pour la réinjecter plus en amont dans le circuit des fumées quittant à 1 100 °C le four rotatif. Le schéma le plus usuel comprend quatre étages de cyclones traversés, en série, par les gaz et disposés dans une tour ; la farine recueillie au cyclone supérieur coule par gravité vers la réinjection du carneau conduisant au cyclone de l'étage suivant ; la quadruple répétition de ce processus permet l'envoi au four d'une farine décarbonatée à 50 %, à la partie inférieure, et l'abaissement de température des fumées à 350 °C, à la partie supérieure.

Ces fumées sont utilisées dans le broyeur-sécheur à farine et, éventuellement, dans le concasseur sécheur qui le précède. Un dépoussiéreur électrostatique de taille monstrueuse les traite ensuite pour assurer de bonnes relations de voisinage à la cimenterie.

***

QUEL que soit le procédé de séchage et de décarbonatation, à l'intérieur ou à l'extérieur du four, le double traitement thermique de fin de décarbonatation et de clinkérisation se fait en fours rotatifs . Les cuissons en fours droits et sur grilles ne sont plus que des curiosités historiques.

Le double souci de réduire les consommations de combustibles et d'augmenter les capacités de production a conduit à rechercher de très hautes températures de flamme ; on y est parvenu par l'emploi



Briquetage d'un four.

de brûleurs spéciaux à haute turbulence et de grilles de récupération de chaleur des clinkers à soufflages multiples ; la protection thermique des viroles de four a exigé la généralisation de réfractaires à haut point de fusion, peu sensibles aux chocs thermiques et, surtout, l'affinement des conduites de four, favorisant la formation et la conservation des croûtages naturels du revêtement de la zone de cuisson.

L'importance des investissements engagés dans la construction d'une usine moderne (200 F/t/an de capacité de production - soit 80 millions pour l'usine normale de 400 000 t/an) et le souci de la régularité de qualité, ont incité les cimentiers à équiper leurs appareils, et en premier lieu, leurs fours, d'installations de haute fidélité. Ils ont progressivement substitué au savoir faire des ouvriers conducteurs d'appareils, des dispositifs de robustesse et technicité croissante : appareils peseurs-doseurs sur matières solides et fluides, boucles de régulation analogique sur sous-ensembles telles que broyeurs et grilles, surveillance par télévision, regroupement en salle de commande centralisée des enregistreurs-détecteurs d'anomalies, régulateurs TV, etc. et, finalement, traitement des informations de tous types de capteurs sur ordinateur de processus avec télécommande.

Il serait trop long de décrire comment a été transcrit en modèle mathématique le processus intellectuel d'un surhomme conducteur de four ; indiquons seulement que l'ordinateur peut examiner toutes les cinq secondes une douzaine d'indications de capteurs du four, les garde en mémoire, en pondère les valeurs en fonction de leur ancienneté et de leur importance, en déduit des valeurs probables pour certaines d'entre elles dans un futur immédiat et les compare, le moment venu, aux valeurs effectivement mesurées pour prendre des décisions souvent complexes, comme un rechauffage de four à petite vitesse.

Il faut avoir vu une cimenterie moderne de 10 milliards d'anciens francs, surveillée entièrement de nuit seulement par 3 hommes, calmes et détendus pour saisir l'effort fourni par nos techniciens dans les dernières années ; les meilleurs films de science-fiction n'en donnent qu'une idée fort grossière.

***

UN autre aspect caractéristique de la cimenterie moderne est celui du gigantisme. Le développement des techniques de la sidérurgie, de la fonderie, de la taille des engrenages, de la soudure a rendu possible la construction de fours et de broyeurs atteignant respectivement 8 m de diamètre et 6 000 kW de puissance. L'accroissement des calibres des appareils a permis de réduire les effectifs (un cuiseur suffit devant un four de 3 000 t/j aussi bien que devant une unité de 300 t/j) de diminuer les investissements à la tonne (la capacité croît avec le cube de la dimension, alors que le coût croît avec une puissance un peu supérieure au carré), de rentabiliser des installations périphériques complexes de coût indépendant du calibre et, enfin, de réduire des postes de pertes tels que le rayonnement thermique des enveloppes de four.

L'énormité des capitaux investis dans une époque d'argent cher, serait inefficace sans la mise en place de la masse de compétences humaines conditionnant la réussite complète de ces innovations techniques, technologiques et scientifiques. Nos lecteurs savent tout ce que renferme cette préoccupation d'organisation du travail :

- établissement de structures d'entreprises efficaces,
- définitions des fonctions et programmes,
- décentralisation des responsabilités, gestion par objectifs,
- sélection et fonctionnement du personnel, jugement des hommes,
- modes de rétribution, participation, information, documentation,
- analyse de valeur, gestion budgétaire, marketing,
- partage des activités entre fonctionnels et opérationnels, etc.

Les cimentiers sont bien conscients de ce que «la technique, c'est le plus facile». Ils ne se laissent pas griser par l'aspect spectaculaire et séduisant du gigantisme et de la complexité. Ils savent que l'amélioration du produit s'obtient plus par celle des méthodes que par celle des machines.

Leurs clients peuvent leur faire confiance : ils recevront des ciments toujours plus réguliers et plus chargés de... matière grise.

L'hydratation des ciments portlands

Un ciment portland est un liant hydraulique. C'est donc un matériau pulvérulent qui présente, vis-à-vis de l'eau, une double aptitude : celle de durcir sous son influence et celle de résister, après durcissement, à son action prolongée.

Ainsi, l'hydraulicité implique, qu'après gâchage avec de l'eau, le durcissement, qui peut d'ailleurs avoir lieu tant dans l'air que sous l'eau, résulte d'un mécanisme d'hydratation de ses constituants minéralogiques. Il paraît, ici, opportun de préciser le sens du mot « hydratation ».

Le mot *« hydratation »* désigne en chimie classique le processus par lequel l'eau se fixe sur un corps. Par exemple la chaux vive CaO s'hydrate en chaux éteinte $Ca(OH)_2$; le plâtre $CaSO_4$,1/2 H_2O s'hydrate en gypse $CaSO_4$, 2 H_2O. En chimie du ciment, on entend par hydratation toutes les formes d'action de l'eau intervenant dans le mécanisme de prise et de durcissement du ciment. Or, ces formes sont nombreuses : dissolution, ionisation, hydrolyse, solvatation, adsorption et enfin vraie hydratation. C'est donc à défaut d'autre mot que nous utilisons « hydratation » dans cette acception usuelle mais incorrecte pour exprimer l'action globale de l'eau sur le ciment.

Traiter de l'hydratation du ciment portland c'est tenter d'expliquer l'origine et – ou – la cause de son pouvoir hydraulique. Nous allons essayer de le faire dans ce qui suit en résumant l'état des connaissances actuelles sur ce sujet.

VUES RÉCENTES SUR L'ÉVOLUTION ET LA STRUCTURE DE LA PÂTE DE CIMENT PORTLAND

Taylor [1], faisant le point des derniers travaux connus, a schématisé comme suit la prise et le durcissement, à température normale, des pâtes de ciment *(fig. 1)*.

– *étape « a » :* au cours du gâchage, les grains sont d'abord mouillés puis dispersés dans l'eau. Ils ne sont donc pratiquement pas en contact ;

– *étape « b » :* après quelques minutes, des produits de néoformation apparaissent à la périphérie des grains. Leurs dimensions sont du domaine colloïdal (10 à 1 000 Å). La phase aqueuse est pratiquement saturée en ions Ca^{2+} ; SO_4^{2+}, Na^+, K^+. La vitesse d'hydratation devient très faible, c'est la « période dormante ». Les grains restent séparés du fait du peu d'attraction inter-particulaire, la couche enrobante étant hydrophile et de potentiel zêta positif.

– *étape « c » :* vers la troisième heure, le processus de la réaction reprend. La couche enrobante se développe à la fois vers l'intérieur et l'extérieur du grain. Le début de la prise correspond au moment de la jonction des couches des divers grains. A la fin de la prise, le gel forme un milieu continu.

– *étape « d » :* à partir de la sixième heure, les liaisons du gel se renforcent progressivement. C'est le durcissement.

La roche artificielle ainsi obtenue a, du point de vue physique, une structure poreuse. Powers [2] estime qu'elle est constituée d'un *gel de ciment* et de *vides capillaires*.

R. SIERRA
Service Chimie
Laboratoire Central



Fig. 1 - Représentation schématique de la prise et du durcissement du ciment portland d'après Taylor.

Le gel de ciment est la matrice constituée par les produits d'hydratation comprenant principalement des silicates calciques hydratés (50 à 60 %) et de l'hydroxyde de calcium (25 % environ). C'est une substance à texture très serrée mais dont la porosité est grande, au minimum 28 % en volume. Les diamètres des pores forment un éventail s'ouvrant de 10 à plus de 10 000 Å. Par différentes méthodes [2, 3], le diamètre moyen a été estimé comme étant de l'ordre d'une quinzaine d'angströms, soit environ 5 fois le diamètre de la molécule d'eau. Ces pores résultent de l'enchevêtrement irrégulier des différentes particules constitutives du gel : feuillets de silicates calciques hydratés plus ou moins enroulés, paillettes hexagonales de chaux et d'aluminate tétracalcique hydraté, aiguilles d'ettringite (trisulfo-aluminate tricalcique hydraté plus connu sous le nom de sel de Candlot), polyèdres d'hydrogrenats ferritiques, etc.

Les vides capillaires sont les espaces résiduels entre les grains initiaux de ciment non occupés par le gel. Ils sont très sensiblement plus grands que les pores du gel.

THÉORIES DE L'HYDRAULICITÉ

Pendant plusieurs décennies, deux théories se sont opposées :

- *la théorie cristalloïdale* de Le Chatelier [4] datant de 1887 et basée sur l'insolubilité des constituants hydratés plus grande que celle des constituants anhydres ; le durcissement s'expliquant par la cristallisation en feutrage des produits précipités ;
- *la théorie colloïdale* de Michaelis [5] datant de 1893 est basée sur le raffermissement irréversible, se produisant au fur et à mesure de l'épuisement par combinaison de l'eau, du gel amorphe qui s'est formé dès le début de la réaction.

La controverse entre les partisans de ces deux thèses plus ou moins remaniées, complétées et précisées, continue encore. Il est impossible, dans le cadre du présent exposé, de faire l'historique de ses péripéties. Disons qu'actellement on s'accorde à considérer la pâte de ciment durcie comme étant un gel colloïdal cristallin [6], c'est-à-dire un système dont les particules sont colloïdales par l'échelle de leurs dimensions et cristalloïdales par leur structure.

Le fait de considérer le gel de ciment comme étant cristallisé n'exclut cependant pas le passage par un état amorphe de certains des constituants, aux premières heures de l'hydratation [7, 8].

En vérité, une explication satisfaisante de l'hydraulicité ne pourra être trouvée que lorsqu'on aura répondu aux trois questions suivantes :

– quelle est la raison de la réactivité des constituants anhydres du clinker portland ?

– quel est le mécanisme de transformation de ces constituants anhydres en hydrates ?

– quelle est l'origine de la cohésion ?

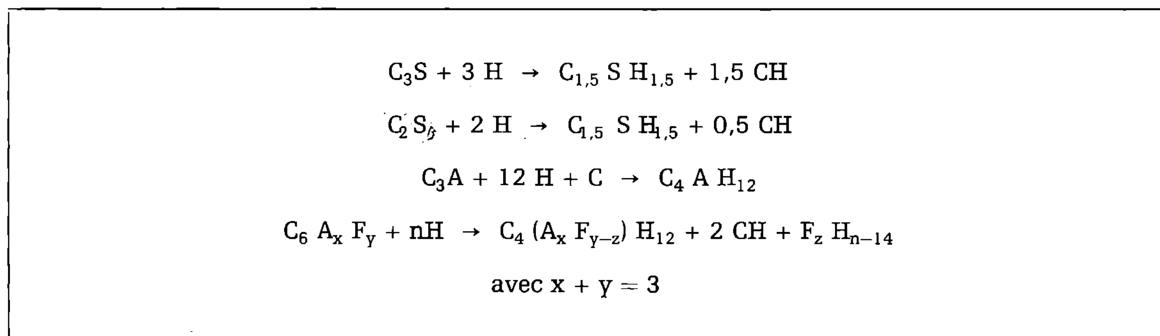
La, ou plus précisément, les raisons de la réactivité des principaux constituants du clinker dont *le tableau 1* rappelle les équations chimiques d'hydratation, font l'objet de diverses hypothèses : Plusieurs chercheurs dont Chatterji et collaborateurs [9] considèrent que la réaction entre le ciment portland et l'eau est une réaction de surface, probablement du type « n » (donc mettant en jeu des électrons), sur un semi-conducteur du type « p » (donc renfermant un excès de « trous »). La vitesse d'hydratation des minéraux individuels du clinker dépendrait, par conséquent, de la position des niveaux d'énergie dits de Fermi (la réactivité serait d'autant plus grande que la position de ces niveaux est plus élevée).

D'autres considèrent que l'attaque par l'eau des constituants, notamment celle des silicates calciques, est plus ou moins facilitée par l'importance des lacunes de leur réseau structural [10].

D'après ces deux hypothèses, on conçoit que les impuretés doivent jouer un rôle majeur dans l'hydratation en agissant, soit sur les niveaux d'énergie, soit sur les états cristallographiques. Mme Regourd [11] a montré récemment que l'introduction de divers éléments métalliques dans la structure modifie très sensiblement l'activité des constituants du ciment, notamment le titane favorise l'hydratation des silicates calciques.

Tableau 1

Équations d'hydratation des principaux constituants du ciment portland*



$$C_3S + 3\,H \rightarrow C_{1,5}\,S\,H_{1,5} + 1,5\,CH$$

$$C_2S_\beta + 2\,H \rightarrow C_{1,5}\,S\,H_{1,5} + 0,5\,CH$$

$$C_3A + 12\,H + C \rightarrow C_4\,A\,H_{12}$$

$$C_6\,A_x\,F_y + nH \rightarrow C_4\,(A_x\,F_{y-z})\,H_{12} + 2\,CH + F_z\,H_{n-14}$$

$$\text{avec } x + y = 3$$

La transformation des minéraux du clinker en hydrates sous l'effet de l'eau se fait-elle avant ou après leur mise en solution ? Ce problème comme celui de la nature du gel de ciment a fait, et fait encore, l'objet d'une controverse.

La théorie de Le Chatelier, qui implique une dissolution préalable des produits anhydres, a souvent été contestée en raison de la difficulté de mettre en évidence la présence de silice dans la phase aqueuse des pâtes de ciment. Or, cette présence, en quantité non négligeable, a pu être révélée par l'analyse de l'eau extraite au moyen d'un filtre-presse [12].

* Ces formules écrites avec les symboles usuels en chimie du ciment (C pour CaO, S pour SiO_2, A pour Al_2O_3, F pour Fe_2O_3, H pour H_2O, etc.) sont des expressions simplifiées, car les constituants du clinker ne sont pas des corps purs mais des composés contenant divers oxydes en solution solide.

La conception de la formation directe des hydrates, c'est-à-dire par voie topochimique, a surtout la faveur de l'école russe [8].

Joisel [13], en s'appuyant sur les travaux de Terrier [14] effectués à l'aide d'un micro-analyseur à sonde électronique de Castaing, considère que les silicates s'hydratent topochimiquement et que, par contre, les aluminates calciques hydratés se forment en solution.

Avant d'aborder la troisième question, celle relative à l'origine de la cohésion et qui sera plus longuement développée que les précédentes, il paraît nécessaire de faire le point sur la phase essentielle de la pâte de ciment, celle du silicate hydraté.

PHASE SILICATE TRICALCIQUE HYDRATÉ : GEL TOBERMORITIQUE

Dans le clinker portland, les silicates calciques, qui sont les constituants les plus abondants (65 à 85 %), existent sous deux formes : l'alite et la bélite. Ces deux formes sont des solutions solides d'oxydes respectivement dans le silicate tricalcique (C_3S) et le silicate dicalcique (C_2S_β). A température ambiante, il est maintenant admis que C_3S, C_2S_β, alite et bélite donnent, par hydratation, un seul et unique hydrate de formule approximative $C_3S_2H_2$. En fait, sa composition stœchiométrique est mal définie, aussi est-il plus correct de le représenter par la formule C_xSH_Y avec x (ou rapport molaire CaO/SiO_2) variant de 0,75 à 1,7 et y (ou rapport molaire H_2O/SiO_2) variant de 1 à 2 [15, 16].

Bien que l'existence de cet hydrate ait été mise en évidence pour la première fois par Le Chatelier, sa nature minéralogique a échappé longtemps à toutes les investigations structurales. On doit à Bernal [17] d'avoir été en mesure de signaler en 1952 son caractère cristallin. L'extrême petitesse de ses particules élémentaires et la faible organisation cristalline de son réseau sont à l'origine des difficultés de sa détection. Notamment, il est presque impossible de le déceler par diffraction de rayons X dans les pâtes de ciment. C'est d'ailleurs la raison qui a fait que les thèses colloïdales et cristalloïdales ont pu coexister si longtemps ; l'absence de preuve de la cristallinité des hydrosilicates formés ne permettant pas de trancher.

L'aspect apparent de gel et l'analogie structurale avec un silicate calcique hydraté naturel lui ont fait donner le nom de *gel tobermoritique*. En fait, cette analogie est assez « mince ». La tobermorite naturelle a la composition $C_5S_6H_5$, soit un rapport $CaO/SiO_2 = 0,83$ alors que celui du gel dans les pâtes de ciment est de l'ordre de 1,5. En outre, les structures diffèrent notablement, l'organisation cristalline du gel étant complètement dégénérée ou, autrement dit, de la structure de la tobermorite il ne reste plus qu'un ordre à très courte distance, quelques mailles cristallographiques seulement. Taylor vient d'ailleurs de contester l'appellation de gel tobermoritique et suggère de dire désormais phase C-S-H [18]. L'analogie serait d'ailleurs plus étroite avec la Jennite (autre silicate calcique hydraté naturel) qu'avec la tobermorite. En attendant que l'accord se fasse entre les divers spécialistes sur le nom à lui donner, nous continuerons à parler de gel tobermoritique.

Le gel tobermoritique, issu des constituants les plus abondants du clinker, joue un rôle essentiel dans les propriétés liantes de la pâte de ciment. Brunauer, à juste titre, l'a qualifié de « cœur du béton » [19]. C'est en effet ce gel qui commande la plupart des propriétés techniques du béton tant lors de la mise en œuvre qu'après durcissement : ouvrabilité, résistances mécanique et chimique, retrait ou gonflement, etc.

Il en résulte que ce composé a fait, et fait toujours, l'objet des principaux travaux de recherches fondamentales ou appliquées. Ceux-ci ont déjà porté leurs fruits. En dépit de la difficulté de le séparer de la chaux, la composition et les caractéristiques de sa maille ont pu être établies.

La particule élémentaire du gel est bien un cristal ainsi qu'a permis de le constater la microscopie électronique, mais un cristal phylliteux d'épaisseur extrêmement réduite, quelques dizaines d'angströms, et de forme sans géométrie particulièrement définie. Elle se présente préférentiellement sous deux aspects :

– d'une part feuillets plissés, recroquevillés lorsque le rapport C/S est inférieur à 1,3 *(fig. 2)*. On a dans ce cas, un silicate désigné par CSH [1] dans la classification de Taylor [20].

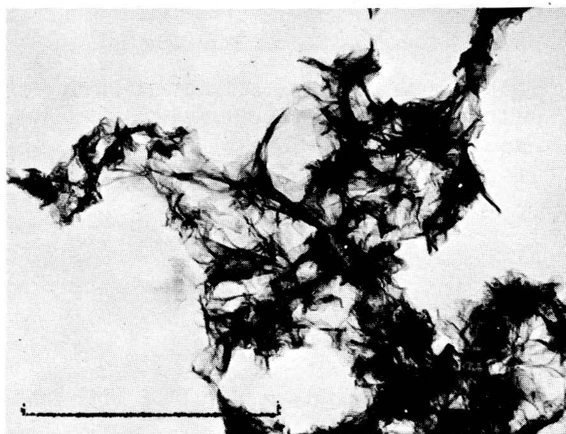


Fig. 2 - Photo au microscope électronique. Suspension de C_3S après 3 jours (H/C_3S) = 20) : membrane froissée de CSH. Sur toutes les photos le trait indicateur du grossissement représente 1 micron.

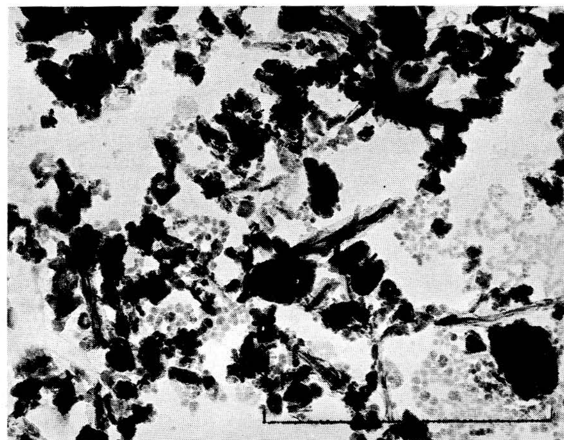


Fig. 3 - Photo au microscope électronique. Pâte de C_3S. Chaînes de globules de chaux : feuillets de gel tobermoritique plus au moins enroulés.

– d'autre part, microtubes constitués par l'enroulement de lamelles, lorsque le rapport C/S est supérieur à 1,5 *(fig. 3)*. Kantro et collaborateurs [21], partant de la composition chimique ainsi que des relations, d'une part entre la surface spécifique BET mesurée avec la vapeur d'eau et, d'autre part le rapport C/S, ont pu établir que chaque lamelle comprend deux à trois feuillets. Chacun des feuillets est, comme pour les vermiculites, du type tricouche : une couche d'octaèdres de chaux « prise en sandwich » par deux couches de tétraèdres de silice *(fig. 4)*. La chaux en excès se trouve fixée sur les plans basaux ; on conçoit ainsi que le rapport C/S puisse varier sans qu'il y ait modification de la structure, à condition toutefois d'être supérieur à 0,75.

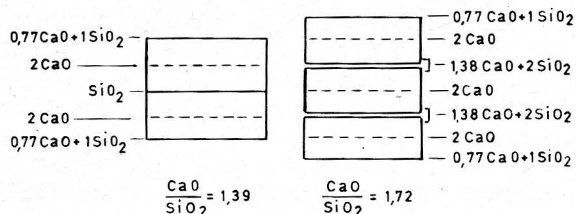


Fig. 4 - Schéma de structure du gel tobermoritique d'après Kantro.

Quel que soit le type de particules, le caractère dominant du gel tobermoritique est sa division extrême. Indiquons que sa surface spécifique est de l'ordre de 300 m^2/g, soit environ 500 fois celle du ciment anhydre.

HYPOTHÈSES SUR L'ORIGINE DE LA COHÉSION

Le problème de la cohésion des pâtes durcies* domine toute la chimie du ciment. C'est en effet la cohésion qui confère à ces pâtes la qualité d'être liantes et la particularité d'atteindre des résistances mécaniques remarquables.

Dans un matériau hétérogène, la cohésion résulte principalement des contributions, d'une part, de la cohésion interne des particules constitutives et, d'autre part, de l'adhérence entre celles-ci. Lorsque le matériau dont il s'agit est une pâte de ciment, les caractéristiques physico-mécaniques

* Il ne sera question dans cet exposé que des pâtes durcies de ciment et non des mortiers ou bétons pour lesquels la cohésion résulte d'une part de celle propre au gel de ciment et d'autre part de l'adhérence du gel aux granulats. Le problème de la cohésion dans les mortiers et bétons a fait l'objet de nombreuses études, notamment en France par Farran [22].

dépendent de son constituant principal, donc du gel tobermoritique. Or celui-ci est granulairement très divisé, par conséquent, seule l'adhérence est mise en jeu lorsqu'il est sollicité par des contraintes.

La recherche de l'origine de la cohésion fait l'objet de plusieurs hypothèses.

Dans les milieux riches en chaux, les silicates calciques donnent des hydrates possédant un faciès microtubulaire. Il est donc facile d'imaginer une rigidification de la pâte de ciment par l'enchevêtrement de fibres ou aiguilles comme cela se produit pour la prise du plâtre. Cette hypothèse ne peut pas être retenue. En effet, ainsi que nous l'avons montré dans une étude récente effectuée à l'aide de la microscopie électronique [7], la forme tubulaire est effectivement présente dans la pâte de ciment mais elle ne concerne qu'une très faible proportion de la phase de l'hydro-silicate calcique.

Les particules de cette phase, du fait de leur extrême petitesse, ont une surface développée énorme (300 m^2/g pour le gel tobermoritique seul, ce qui correspond à 220 m^2/g pour le gel de ciment). Par suite, le champ intense et étendu des forces superficielles peut expliquer l'attraction, sinon les liaisons entre les éléments particulaires. On retrouve là une cohésion analogue à celle existant dans les blocs d'argile séchée. En outre, la nature rugueuse et tourmentée des particules lui fait ajouter une cohésion d'ordre mécanique loin d'être négligeable.

Le gel de ciment comporte une importante submicroporosité. L'eau qui s'y trouve emprisonnée en couches moléculaires de quelques unités seulement est donc très fortement liée à la surface des particules, ce qui fait dire à M. Lafuma [23] que, dans le problème de la cohésion du béton durci, la texture peut apparaître plus importante que la structure. Le schéma de la *figure 5* permet de se rendre compte des diverses possibilités d'insertion de l'eau dans la texture du gel tobermoritique. Les particules élémentaires y sont représentées sous la forme idéalisée et simplifiée de lamelles enroulées, mais, dans une représentation plus fidèle de la réalité, l'eau se loge de la même manière sur et entre les lamelles recroquevillées ou superposées. Suivant qu'elle se trouve dans les vides du gel, dans les spires ou les plis des lamelles, entre les couches de feuillets ou dans les cavités de la structure, l'eau peut être considérée comme adsorbée ou zéolitique ou, même, comme faisant partie intégrante du réseau. D'ailleurs, Séligmann [24] a montré, à l'aide de la résonance magnétique nucléaire, que l'eau des pâtes en équilibre sous une hygrométrie de 70 % est plus fortement liée qu'une eau adsorbée. Les liaisons par ponts eau doivent donc contribuer dans une importante mesure à la cohésion.

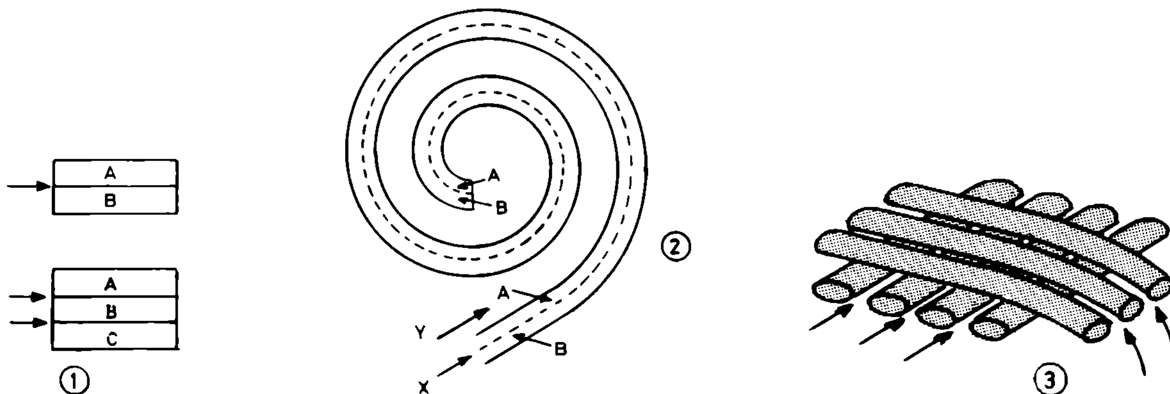


Fig. 5 - Possibilités d'insertion de l'eau dans les particules de gel tobermoritique d'après Brunauer.

Le rapport C/S du gel tobermoritique est de l'ordre de 1,5. Or on sait qu'il lui suffit d'être supérieur à 0,85 pour que la structure du gel commence à être organisée. Le rôle de la chaux excédentaire n'a pas encore été bien élucidé. Dans notre étude déjà citée [7], nous avons montré qu'une fraction de l'hydroxyde de calcium, outre celle intégrée dans le réseau, est si intimement mêlée à la phase C-S-H qu'il n'est pratiquement pas possible de les discerner l'un de l'autre,

ni par leur morphologie, ni par leur spectre de microdiffraction électronique. Uchikawa et Takagi [25], Shpynova et collaborateurs [26] vont même jusqu'à supposer que la chaux constitue à elle seule l'ossature de l'édifice cristallin, le gel tobermoritique ne faisant que le consolider soit en remplissant les vides, soit en substituant des ions $(SiO_4)^{4-}$ aux ions $4(OH)^-$ du squelette chaux.

L'adhérence entre les particules peut donc avoir plusieurs origines : champ des forces superficielles, liaisons par ponts eau ou chaux ou, plus simplement, liaisons mécaniques par imbrication et enchevêtrement. Toutes très certainement interviennent à la fois. Le problème de l'origine intime de la cohésion n'est cependant pas résolu, entre autres la nature des forces de liaison à l'échelle structurale (par opposition à celles que nous avons vues qui se situent à l'échelle texturale) n'a pas encore été révélée : liaison hydrogène, forces de Van der Waals, attraction ionique, liaison covalente, etc.

Les nombreux moyens mis en œuvre pour l'étude de la cohésion n'apportent, en général, que des informations indirectes. Indéniablement, seule la microscopie électronique peut permettre, à l'échelle des particules élémentaires de la pâte de ciment, de visualiser leur agencement et leur texture. Les observations en microscopie électronique classique, donc par transmission, sont généralement aberrantes ou infidèles dans le cas des pâtes durcies, parce qu'elles impliquent soit la dispersion des particules (donc la destruction de la cohésion), soit le recours à des méthodes indirectes comme celle des répliques. L'étude que nous avons effectuée combine ce type d'observations avec celui de la microscopie électronique par réflexion sous balayage. Cette dernière technique permet d'obtenir l'image grossie jusqu'à 30 000 fois de la surface d'un objet massif.

D'après la série de photographies *(fig. 6 à 13)* et compte tenu des observations analogues faites par d'autres chercheurs [3, 27, 28, 29], il semblerait que le trait dominant de l'évolution de l'hydratation soit la prolifération des masses nuageuses de la phase C-S-H. Progressivement ces masses envahissent tout l'espace disponible entre les grains de clinker initiaux, enrobant et noyant tous les autres cristaux hydratés du ciment. Il n'est pas exclu qu'au début de l'hydratation les lamelles de gel tobermoritique puissent s'enrouler en tubes, l'espace intergranulaire étant encore libre. Ensuite, les lamelles, au fur et à mesure de leur formation se plissent, se froissent, se chiffonnent, se recroquevillent et même s'enrobent mutuellement pour pouvoir occuper la totalité des vides résiduels.



Fig. 6 - Vue au microscope électronique par transmission. Aspect d'ensemble d'une préparation de CPA après 3 jours, avec un rapport eau/ciment de 10 : aiguilles d'ettringite, touffes de gel tobermoritique, globules de chaux.



Fig. 7 - Vue au microscope électronique par transmission. Même préparation que pour figure 6 : détail de touffes et pelote de gel tobermoritique.



Fig. 8 - Vue au microscope électronique par transmission. Aspect d'une préparation de C_3S après 12 jours d'hydratation : formation de rouleaux ou cigares à partir d'un amas de gel tobermoritique.

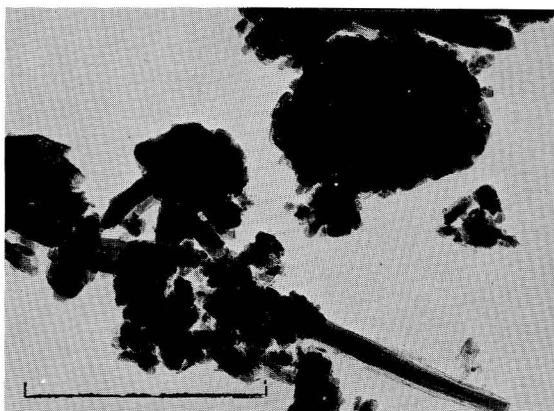


Fig. 9 - Vue au microscope électronique par transmission. Pâte pure de C_2S_β durcie 5 ans : rouleaux et paquets de gel tobermoritique.

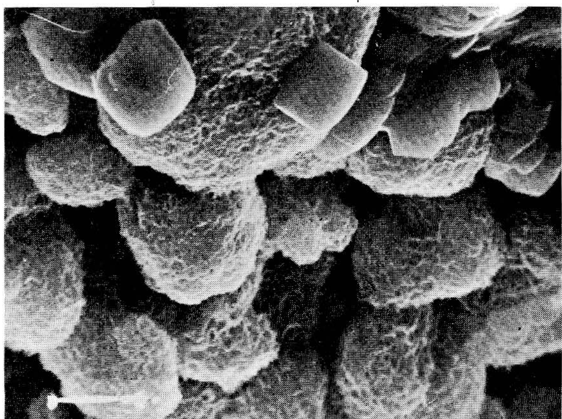


Fig. 10 - Vue au microscope électronique par réflexion. Gel tobermoritique préparé à partir d'une suspension $H/C_3S = 15$. La phase C — S — H (vraisemblablement CSH) a une apparence d'éponge. Quelques plaquettes de chaux sont visibles.

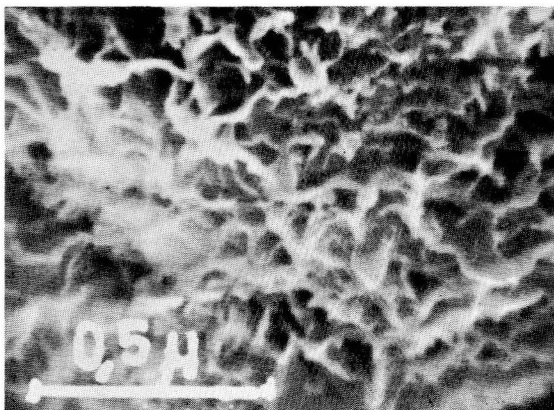


Fig. 11 - Vue au microscope électronique par réflexion. Même préparation que pour figure 10 : détail de la partie d'apparence spongieuse.

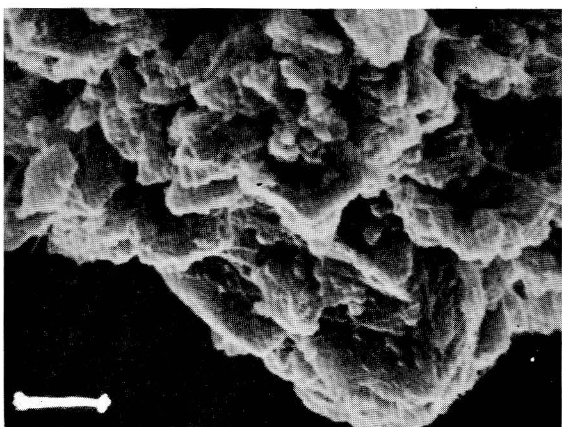


Fig. 12 - Vue au microscope électronique par réflexion. Pâte de ciment CPA après 4 heures d'hydratation : gel tobermoritique, plaquettes de chaux, aiguilles d'ettringite.

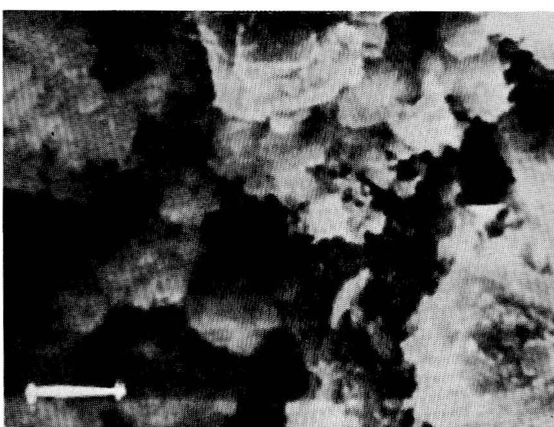
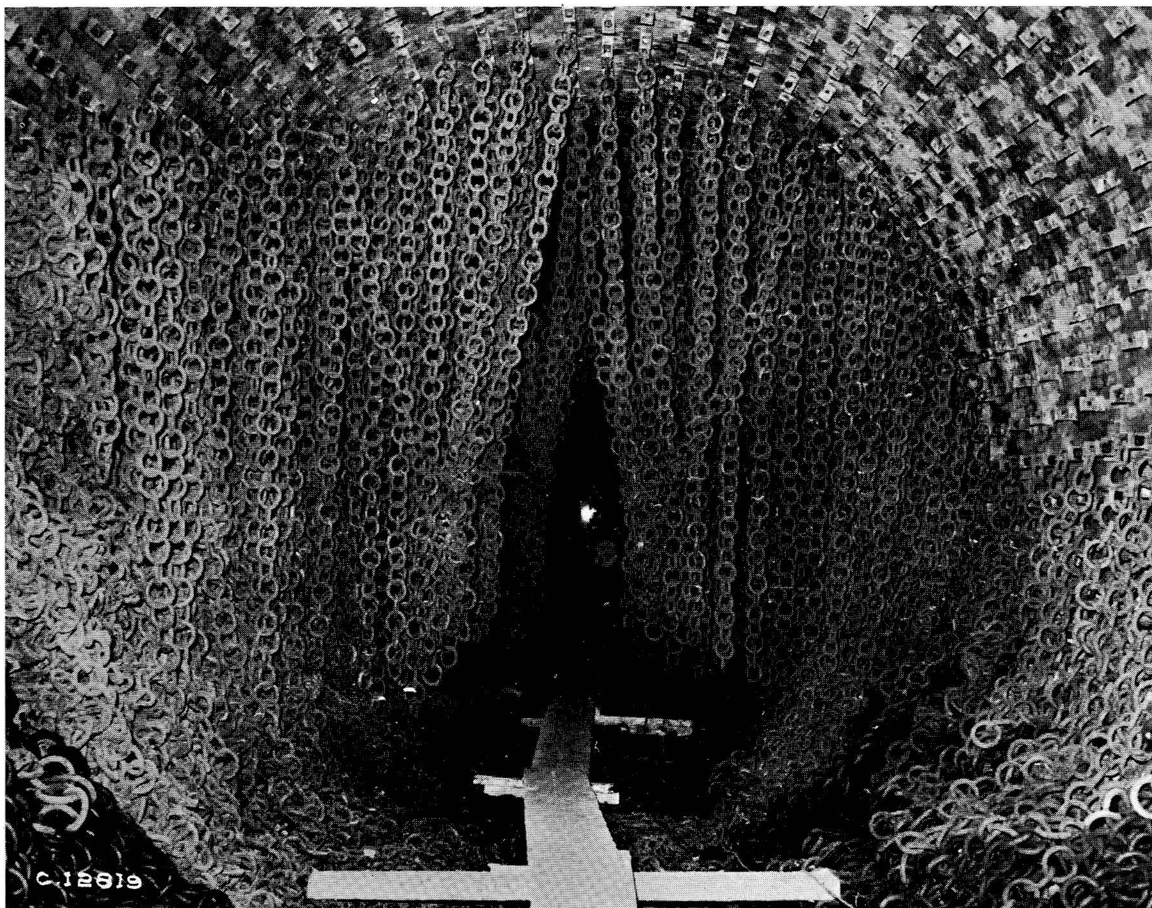


Fig. 13 - Vue au microscope électronique par réflexion. Pâte de ciment CPA durcie 5 ans. Pas de particules à faciès caractéristique, excepté quelques plaquettes de chaux.



Chaînage d'un four.

CONCLUSION

Le tour d'horizon que nous venons de faire des connaissances actuelles sur l'hydratation du ciment après trois quarts de siècle de recherches nous conduit à faire le bilan. Il faut hélas, constater qu'on ne connaît pas encore avec certitude les facteurs qui conditionnent la réactivité des ciments, ni le mécanisme intime des processus de leur hydratation, ni non plus les forces qui sont à l'origine de la cohésion.

Les études que nous avons effectuées sur l'hydratation des ciments concernent principalement le gel tobermoritique.

M. A. Baron vient de faire le point sur nos travaux effectués en spectrométrie infra rouge [30, 31]. La méthode diélectrique d'absorption dans le domaine hertzien nous a permis d'expliciter le rôle de l'eau adsorbée. La microscopie électronique, comme nous venons de le voir, nous a apporté des indications intéressantes sur les liaisons texturales. En ce qui concerne l'aspect pratique de nos études, nous visons actuellement à mettre au point des méthodes permettant l'estimation du degré d'hydratation dans les mortiers et bétons. Nous espérons pouvoir être en mesure de faire connaître prochainement les résultats de travaux en cours.

BIBLIOGRAPHIE

[1] TAYLOR H.F.W. — The Chemistry of cements, Academic Press, Londres et New York, 1964, I, 1.

[2] POWERS T.C. — *Id.*, p. 391.

[3] RICHARTZ V.W. et LOCHER F.W. — *Zem. Kalk Gips*, **9**, 449.

[4] LE CHATELIER H. — Thèse : Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, 2e édition, Dunod, Paris, 1904.

[5] MICHAELIS W. — *Z. Chem.*, 1893, 982.

[6] LAFUMA H. — *a) Rev. Mat. Constr.*, 1965, **603**, 545.
b) Communication aux journées d'études des ciments, Blois, mars 1969 (dans ce même bulletin).

[7] SIERRA R. — *J. Mic. Electr.*, 1968, t. 7, **4**, 491. *Bull. Liaison Labo. Routiers*, 1968, **32**, 53.

[8] BUDNIKOV P.P. et STRELKOV M.I. — *Record High. Res. Board*, 1966, **90**, 447.

[9] CHATTERJI A.K. et RAWAT R.S. — *Nature* (G.-B.), 1965, **4998**, 711.

[10] EITEL W. — *Geol. Soc. Am. Spec. Papers*, 1958, **66**, p. 58. *Silicate Science*, Academic Press, Londres et New York, 1966, t. V, 297.

[11] REGOURD M. — Communication aux journées d'études des ciments, Blois, mars 1969 (dans ce même bulletin).

[12] STRELKOV M.I. — *Trudy Soveshchaniya po khimii tsementa*, 1956, Moscou, 183.

[13] JOISEL A. — Communication *Ve Symposium chimie du ciment*, Tokyo, octobre 1968 (à paraître).

[14] TERRIER P. — Communication aux journées d'études des ciments, Blois, mars 1969 (dans ce même bulletin).

[15] BRUNAUER S. et KANTRO D.L. — *Id.* à [1], **I**, 287.

[16] DIAMOND S., DOLCH W.L. et WHITE J.L. — *Record High Res. Board*, 1964, **62**.

[17] BERNAL J.D. — *Proc. IIIrd Int. Symp. Chem. cement, cement and Concrete Ass*, Londres, 1952, 216.

[18] TAYLOR H.F.W. — Communication *Ve Symposium chimie du ciment*, Tokyo, octobre 1968 (à paraître).

[19] BRUNAUER S. — *Structure concrete*, 1963, **1**, 293.

[20] TAYLOR H.F.W. — *Idem* à [1], p. 167.

[21] KANTRO D.L., BRUNAUER S. et WEISE C.H. — *Advances in chemistry*, 1962, séries **33**, 199.

[22] FARRAN J. — *Rev. Mat. Constr.*, 1956, **490-491**, 155 ; **492**, 191.

[23] LAFUMA H. — Communication au colloque de géotechnique, Toulouse, mars 1969.

[24] SELIGMANN P., J. P.C.A. — *Research Dev. Lab.*, 1968, **1**, 52.

[25] UCHIKAWA H. et TAKAGI S. — *Zement K.G.*, 1961, **4**, 153.

[26] SHPYNOVA L.G., NABITOVITCH I.D. et BELOV N.V. — *Kristallografiya*, II, 1966, **6**, 878.

[27] STORK J. et BYSTRICKY V. — *Rev. Mat. Constr.*, 1959, **526-527**, 173.

[28] GRUDEMO A. — *Idem* à [1], p. 371.

[29] CHATTERJI S. et JEFFERY J.W. — *J. Amer. Ceramic Soc.*, 1963, **46**, 268.

[30] BARON A. et SIERRA R. — *Méth. Phys. d'analyse*, 1968, vol. 4, 4, 412.

[31] BARON A. — Communication aux journées d'études des ciments, Blois, mars 1969 (dans ce même bulletin).

Cristallographie des constituants du clinker de ciment portland

DES progrès importants ont été réalisés, depuis quelques années, dans la connaissance de la structure et du polymorphisme [1] des constituants principaux du clinker de ciment portland C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF *(fig. 1)*. Ces résultats sont dus à l'emploi simultané de plusieurs techniques dans leur forme la plus élaborée : diffraction X à haute température *(fig. 2)*, microanalyse thermique différentielle *(fig. 3)*, spectroscopie infra-rouge, microscopie optique et électronique, analyse à la microsonde électronique.

Les problèmes fondamentaux de l'étude des minéraux du clinker sont :

1°) la nature et les conditions de stabilité des nombreuses formes allotropiques,

2°) les relations entre les formes cristallines et leurs propriétés physiques.

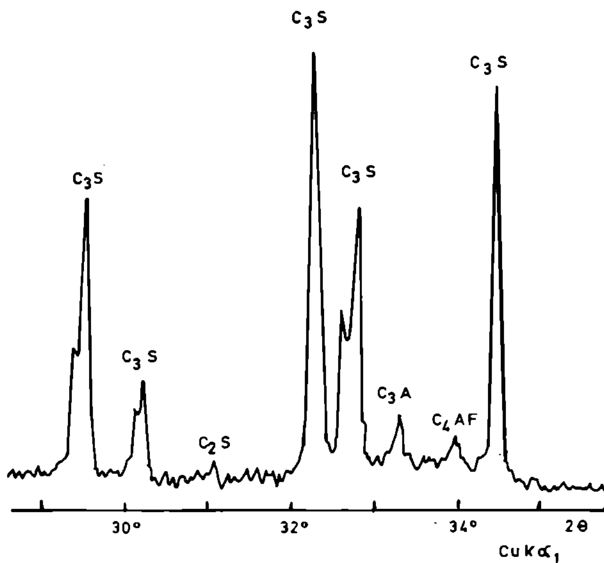


Fig. 1 - Diagramme de diffraction X d'un clinker de ciment portland (Chambre Guinier, radiation Cu $K\alpha_1$).

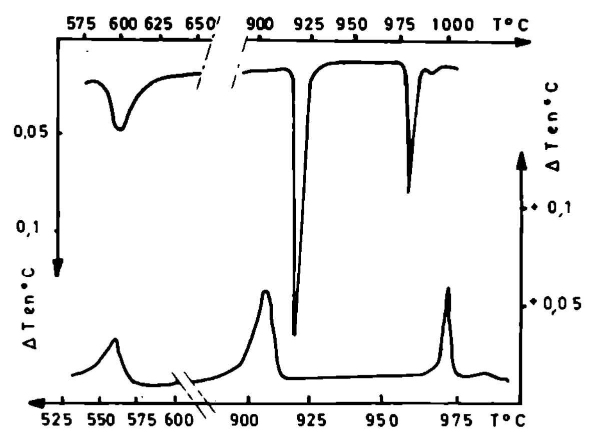


Fig. 3 - Microanalyse thermique différentielle. Enregistrement des transformations de C_3S. Grâce au pouvoir de résolution de la méthode, les signaux à 980 et 990 °C sont bien séparés.

Mme M. REGOURD
Docteur ès sciences physiques
C.E.R.I.L.H.

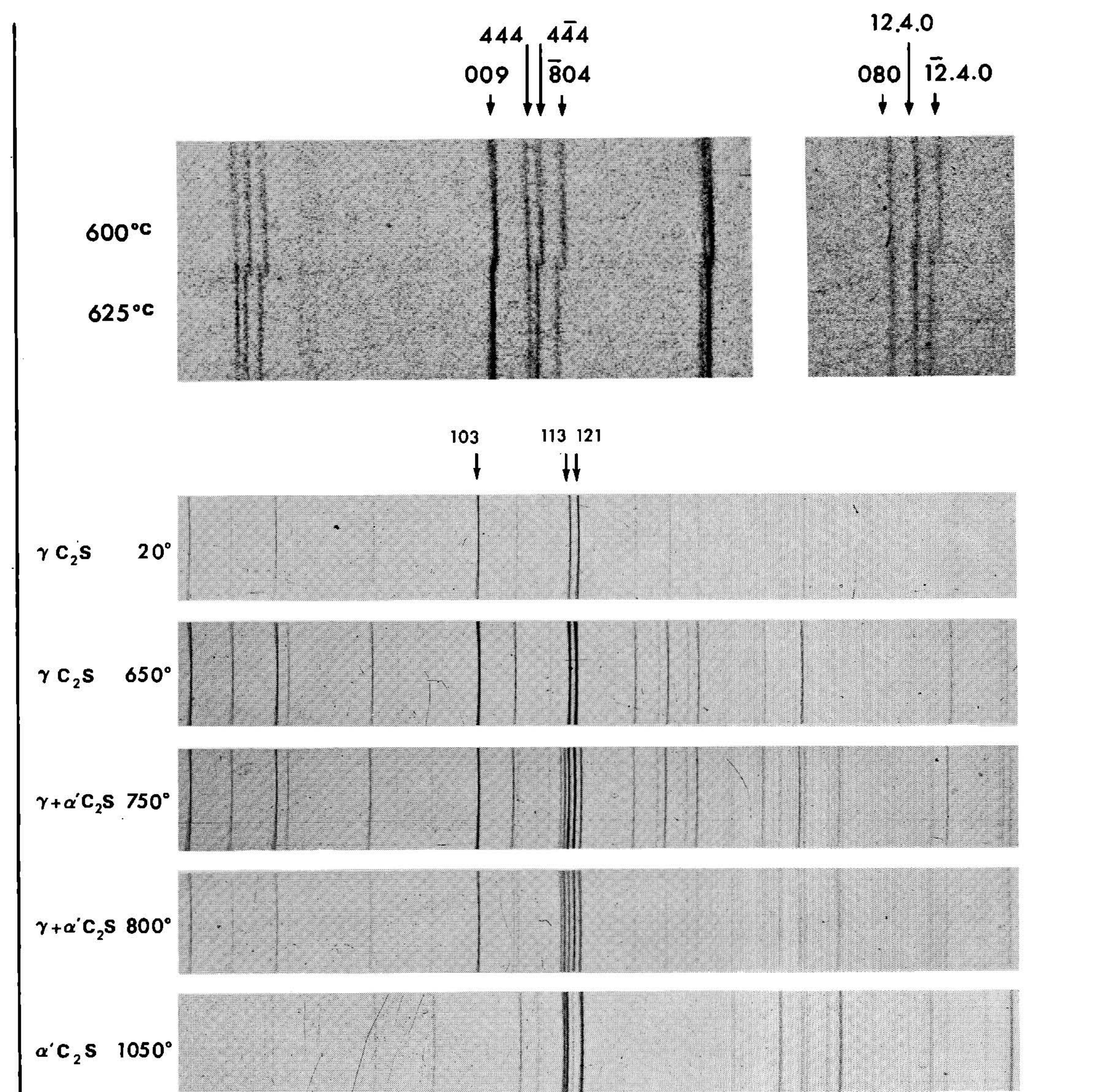


Fig. 2 - Diffraction X à haute température (Chambre Guinier, radiation Cu $K\alpha_1$).

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES MINÉRAUX PURS

Nous étudierons successivement le silicate tricalcique $Ca_3SiO_5(C_3S)$, le silicate bicalcique $Ca_2SiO_4(C_2S)$, l'aluminate tricalcique $Ca_3Al_2O_6(C_3A)$, les aluminoferrites $Ca_2(Al_pFe_{1-p})$ $C_2(A,F)$.

Silicate tricalcique

Le silicate tricalcique présente six formes allotropiques depuis la température ambiante jusqu'à 1 100 °C. L'étude du polymorphisme de C_3S a exigé des moyens expérimentaux de grand pouvoir de résolution. Toutes les formes ont des réseaux cristallins extrêmement voisins. Les diagrammes de diffraction X ne se distinguent que par de légers déplacements (quelques 10^{-3} Å) de certaines raies ou leur séparation en multiplets très serrés *(fig. 4)*. Les intensités relatives de ces raies ne varient pas. De plus, tous les points de transformation ne sont pas détectés simultanément en ATD et en diffraction X.

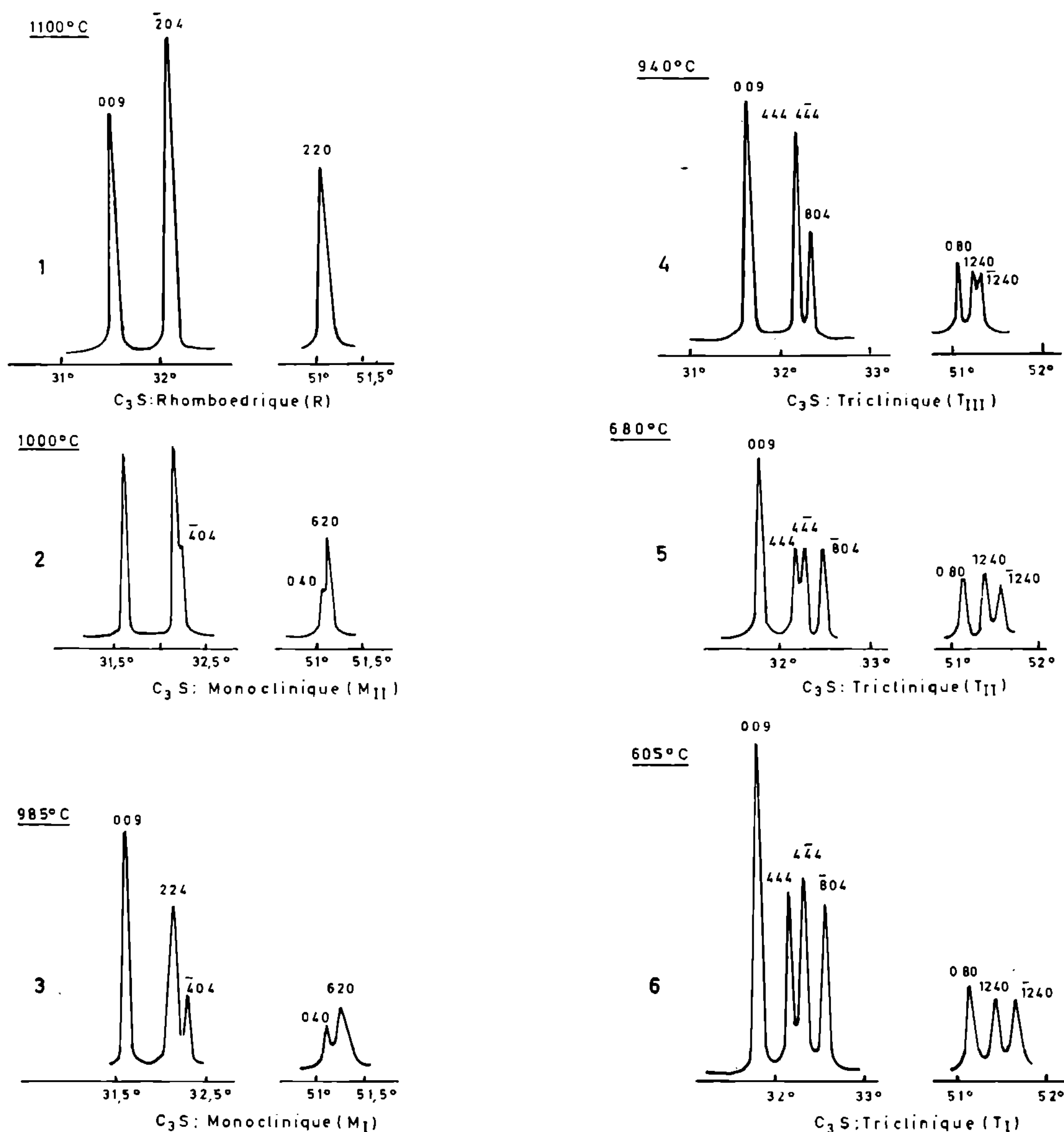
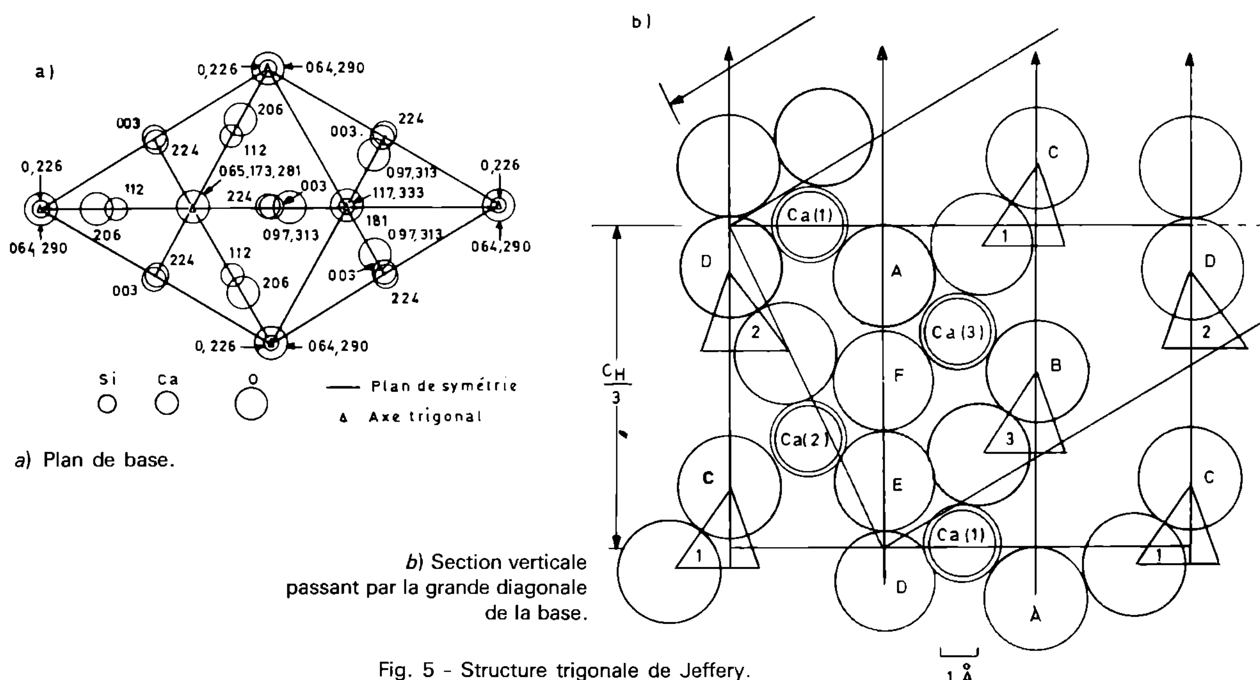


Fig. 4 - Évolution des raies hexagonales 009, 204, 220 dans les six formes allotropiques de C_3S (chambre Guinier à haute température, radiation Cu $K\alpha_1$).

Les cinq transformations de C_3S sont du type «de déplacement» [2]. Elles se produisent à partir de petits déplacements des groupes structuraux autour de leur position dans la structure d'origine sans altération dans l'arrangement général des liaisons atomiques. Les effets thermiques de ces transitions sont très faibles, inférieurs à 1 cal/g.

La structure de C_3S a été déterminée par Jeffery [3] à l'aide d'un monocristal isolé dans un laitier de haut fourneau. Cette structure d'essai, trigonale, est une bonne approximation de la vraie structure *(fig. 5)*. Elle est construite à partir de tétraèdres SiO_4 indépendants. Les ions Ca^{2+} relient les tétraèdres et coordonnent octaédriquement les trois ions oxygène qui ne sont pas reliés au Si^{4+}.

A haute température (t > 1 050 °C), le réseau de C_3S est trigonal (a = 7,150 Å, c = 25,560 Å). Quand la température décroît, la symétrie diminue. Dans les formes monocliniques M_{II} et M_I, seul le plan de base hexagonal est déformé *(fig. 6)*. L'axe $\vec{c}$, normal à la base, s'incline dans les formes tricliniques T_{III}, T_{II}, T_I, la déviation étant de l'ordre de quelques minutes d'arc seulement.



a) Plan de base.

b) Section verticale passant par la grande diagonale de la base.

Fig. 5 - Structure trigonale de Jeffery.

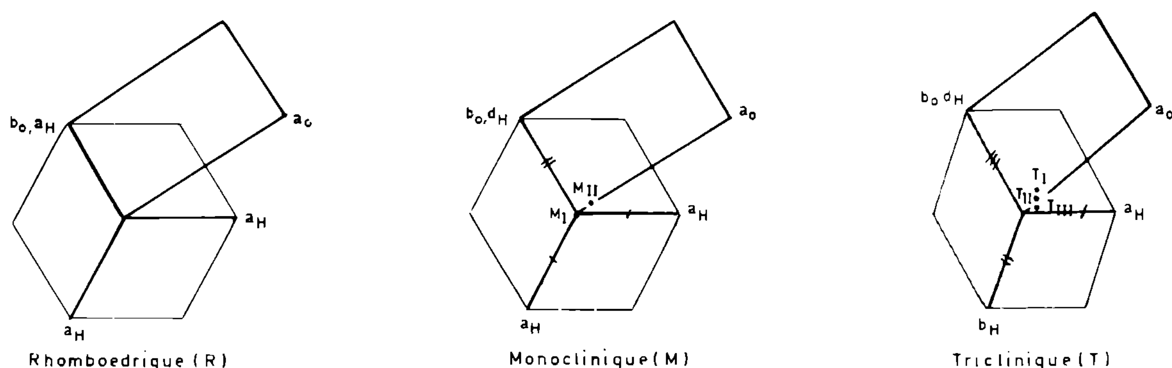


Fig. 6 - Silicate tricalcique. Déformation du plan de base hexagonal. H = (pseudo) — hexagonal, O = (pseudo) — orthohexagonal. Les points indiquent les projections des vecteurs 001 sur le plan (001).

Aux changements de symétrie qui se traduisent par une modification du diagramme Debye-Scherrer (accroissement des raies caractéristiques) s'ajoutent des surstructures dues à des défauts d'empilement des groupes structuraux. L'ordonnancement de surstructure fait apparaître des raies aux grandes équidistances, trop faibles pour être enregistrées dans des conditions normales. Mais la déformation de la structure atomique peut s'accompagner d'un changement d'énergie appréciable, facilement détecté en ATD. C'est le cas de la transformation $T_{III} \rightarrow T_{II}$ à 920 °C.

Les propriétés caractéristiques des transformations de C_3S sont groupées dans les *tableaux 1 et 2.*

Tableau 1

Propriétés caractéristiques des transitions du silicate tricalcique

Température de transition °C	Effets caractéristiques		Type de transition *	Forme cristalline *	Groupe spatial
	Rayons X	ATD			
				Rhomboédrique (R)	R 3m
1 050	Changement de symétrie, déformation continue de la maille.	Pas de signal decelé.	Type a continu.	Monoclinique II (M_{II})	C_I m_I
990	Pas de changement de symétrie, changement du volume de la maille.	Petit signal réversible.	Type a discontinu.	Monoclinique I (M_I)	C_I m_I
980	Changement de symétrie, changement de volume de la maille initiale ; surstructure.	Signal intense et bref, réversible.	Type a + b discontinu.	Triclinique III (T_{III})	C_I
920	Pas de changement de symétrie, pas de changement de volume de la maille initiale. Seconde surstructure possible.	Signal intense et bref, réversible.	Type b discontinu.	Triclinique II (T_{II})	C_I
600	Pas de changement de symétrie, petite déformation de la maille, seconde surstructure.	Signal large, réversible avec une forte hystérèse au refroidissement.	Type a discontinu.	Triclinique I (T_I)	C_I

* Type a : réduction des degrés de liberté des vibrations thermiques. Les groupes structuraux sont légèrement déformés mais leur périodicité n'est pas affectée.
Type b : défauts d'empilement des motifs hexagonaux, surstructure qui n'affecte pas le volume de la maille élémentaire initiale.

Silicate bicalcique

Le silicate bicalcique présente également des formes allotropiques variées, mais les caractères principaux de son polymorphisme sont différents de ceux de C_3S. Il y a accord complet entre les points de transition trouvés aux rayons X et en μ ATD. Les diagrammes X de poudre sont différents *(fig. 7).*

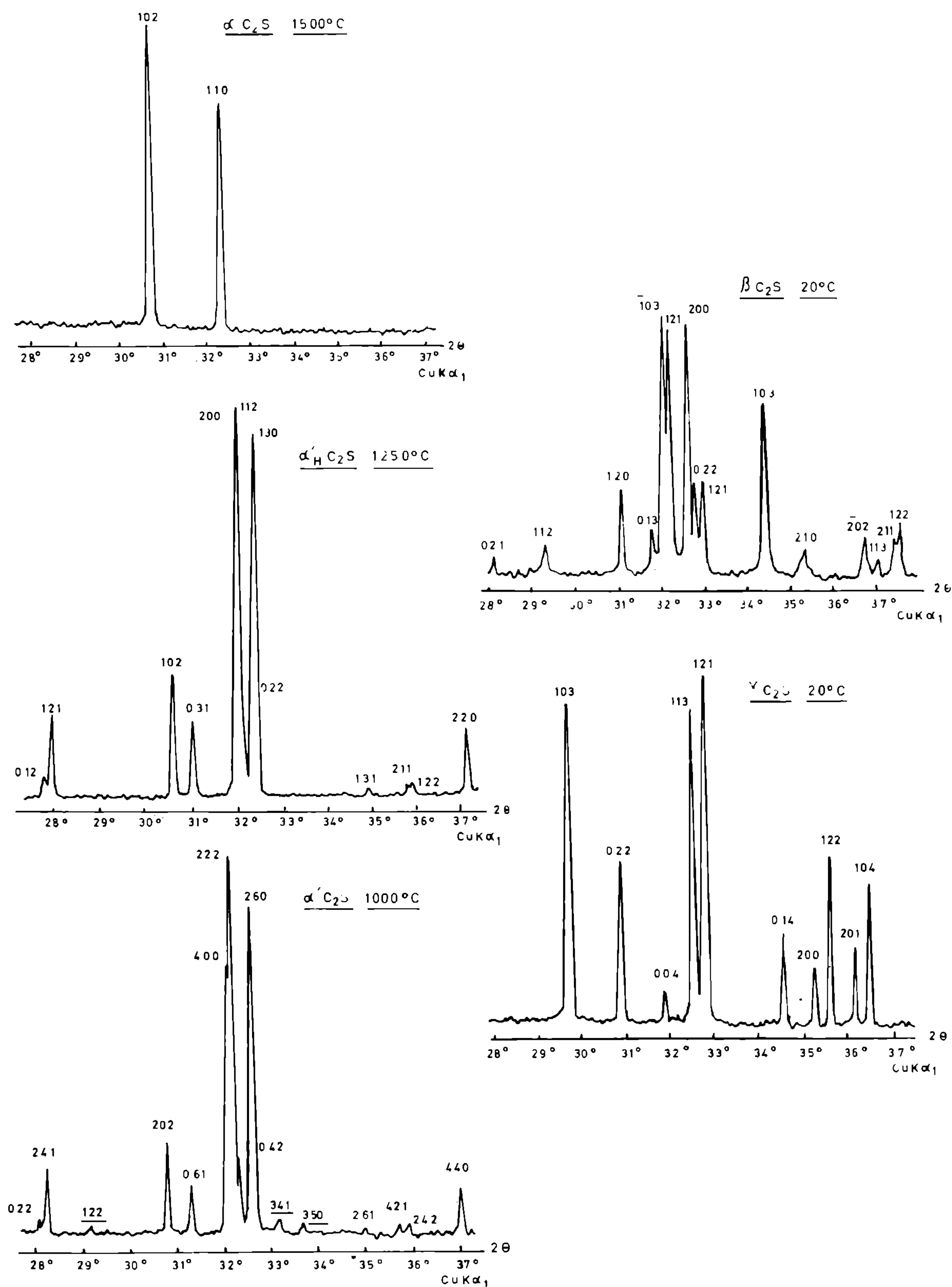


Fig. 7 - Diagrammes de diffraction X des cinq formes du silicate bicalcique (chambre Guinier à haute température. Radiation Cu Kα_1).

Tableau 2

Paramètres pseudo-hexagonaux des six formes allotropiques du C_3S pur

Température °C	Forme cristalline	$a_{(Å)}$	$b_{(Å)}$	$c_{(Å)}$	$\alpha_{(°)}$	$\beta_{(°)}$	(°)
1 100	Rhomboédrique R	7,150	7,150	25,560	90	90	120
1 000	Monoclinique M_{II}	7,130	7,130	25,434	90	90	119,88
985	Monoclinique M_I	7,125	7,125	25,420	90,13	89,88	119,84
940	Triclinique T_{III}	14,229	14,249	25,412	90,10	89,85	119,76
680	Triclinique T_{II}	14,169	14,209	25,298	90,22	89,80	119,62
		Surstructure possible (a et b doublés)					
20	Triclinique T_I	14,080	14,147	25,103	90,30	89,77	119,53

Les transitions de C_2S sont bien établies. Cinq formes cristallines existent entre la température ambiante et 1 500 °C. Cependant, les phases du silicate bicalcique n'ont pas des domaines de stabilité consécutifs *(fig. 8)* : la séquence des transformations, au chauffage, diffère de celle obtenue en température décroissante *(tableau 3)*.

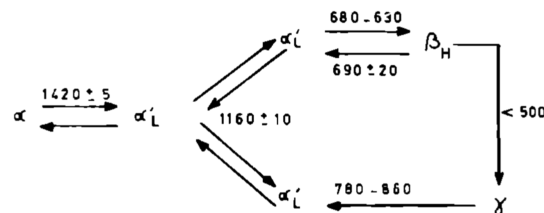


Fig. 8 - Schéma des transformations allotropiques de C_2S.

Les structures cristallines de β et γC_2S ont été déterminées à partir de diagrammes X de cristaux uniques. Deux formes α' : α'_L et α'_H viennent d'être identifiées par ATD [4] et rayons X [1]. Toutes deux ont un réseau orthorhombique et des mailles élémentaires très semblables mais α'_L est une surstructure de α'_H [5], [6]. La phase α est hexagonale *(tableau 4)*.

Les problèmes les plus intéressants du polymorphisme de C_2S sont ceux de la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ et les conditions de stabilisation des formes β et γ.

La transformation $\beta \rightarrow \gamma$ est considérée comme « semi-reconstructive » [2] à cause du déplacement important de certains atomes de Ca, la variation de volume de 12 % entraîne l'effusement. γC_2S est la phase thermodynamiquement stable à la température ambiante. La transition monotrope $\beta \rightarrow \gamma$ peut se produire dans un large domaine de température et dépend de plusieurs facteurs. Les cristaux de γ sont formés à partir de cristaux de β par germination et croissance : la germination de γ dans β est difficile à cause des arrangements atomiques complexes nécessaires pour créer le germe de la nouvelle phase mais dès que le germe est formé, sa croissance est rapide. Ainsi, il est possible d'expliquer le rôle de la taille des grains dans la stabilité de la phase β [7]. La forme α' en gros grains donne des gros cristaux de β à 650 °C. En-dessous de 500 °C, les germes de γ apparaissent (la probabilité d'avoir un germe dans un grain est proportionnelle au volume du grain). Si les grains de β initiaux sont très petits (< 5 μ), la plupart d'entre eux ne contiendront pas de germe γ et ne se transformeront pas. La phase β sera stabilisée jusqu'à la température ambiante.

Les défauts de stœchiométrie (excès de CaO ou de SiO_2) et les impuretés en solution solide interviennent également dans la stabilisation des formes β et γ.

Tableau 3

Propriétés caractéristiques des transitions du Ca_2SiO_4 pur

Température de transition (°C)	Effets caractéristiques		Type de transition	Forme cristalline	Groupe spatial
	Rayons X	ATD			
a) *refroidissement*				Trigonale α	P 3m1
1 420	Changement de symétrie.	Signal important réversible.	« de déplacement ».	Orthorhombique α'_H	Pmcn
1 160	Pas de changement de symétrie. Surstructure.	Signal très faible, réversible.	« de déplacement ».	Orthorhombique α'_L	Pmcn,Pbcn Pmnn
650	Changement de symétrie.	Signal réversible, Hystérèsis de 50 °C.	« de déplacement ».	Monoclinique β	P2 1/n
500	Changement de symétrie.	Signal important, irréversible.	« Semi-reconstructive » et variable.	Orthorhombique γ	Pbcm
b) *chauffage*				Orthorhombique γ	Pbnm
720-860	Pas de changement de symétrie. Réarrangement structural.	Signal étalé, irréversible.	« Semi-reconstructive et lente.	Orthorhombique α'_L	Pmcn,Pbcn
				Monoclinique β	P 2 1/n
675	Changement de symétrie.	Signal réversible.	« de déplacement ».	Orthorhombique α'_L	Pmcn,Pbcn Pmnn

Tableau 4

Paramètres cristallins des différentes formes de Ca_2SiO_4 pur

Température (°C)	Forme cristalline	$a_{(Å)}$	$b_{(Å)}$	$c_{(Å)}$	$\beta_{(°)}$	Groupe spatial
1 500	Trigonale : α	5,527	5,527	7,311		P 3m1
1 250	Orthorhombique : α'_H	5,593	9,535	6,860		Pmcn
1 000	Orthorhombique : α'_L	11,184	18,952	6,837		Pmcn, Pbcn Pmnn
20	Monoclinique : β	5,506	6,749	9,304	94,62	P 2 1/n
20	Orthorhombique : γ	5,091	11,371	6,782		Pbnm

Aluminate tricalcique

L'aluminate tricalcique est un composé défini qui ne présente aucune transformation polymorphique. Le réseau de C_3A est cubique, de paramètre a = 15,262 Å mais la structure n'est pas encore connue. Des études en absorption infrarouge [8] semblent confirmer que les ions Al ne sont pas en position octaédrique mais tétraédrique.

Aluminoferrites

Les aluminoferrites forment une série de solutions solides de formule $C_2\,(A_{1-p}F_p)$. La limite de solubilité des ions Al dans C_2F est atteinte à p = 0,70. Les structures cristallines sont orthorhombiques, pseudo-tétragonales. Les ions Fe et Al se répartissent dans les sites octaédriques et tétraédriques. Aux environs de p = 0,33, se produit le changement de groupe spatial Pnma → Imma qui entraîne une contraction et une rotation des tétraèdres, un déplacement des atomes de Ca. La brownmillérite C_4AF est un terme de la série des solutions solides *(fig. 9)* et semble le plus stable.

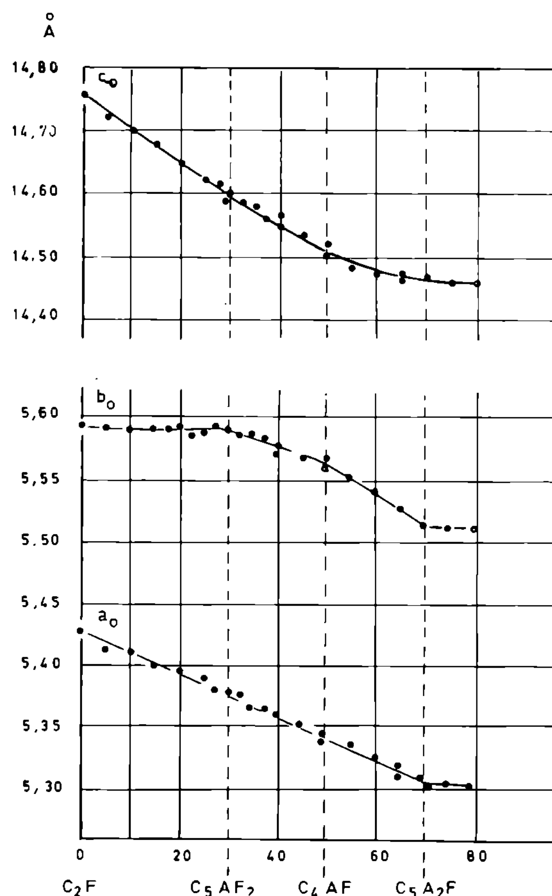


Fig. 9 - Solutions solides de C_2F. Variation des paramètres a_0, b_0, c_0 en fonction de la composition dans la série des solutions solides C_2F — « C_2A ».

SOLUTIONS SOLIDES

Des oxydes étrangers ajoutés aux silicates ou aux mélanges CaO + SiO_2 forment des solutions solides dont les réseaux cristallins, à la température ambiante, sont identiques aux variétés allotropiques des silicates purs. Ainsi la connaissance détaillée du polymorphisme des produits purs a permis de clarifier l'étude des solutions solides du clinker.

Les ions étrangers peuvent substituer Si^{4+} ou Ca^{2+} ou occuper des sites interstitiels [9] *(tableau 5)*. Dans chaque cas, ils produisent une distorsion locale du réseau. Une phase devient plus stable qu'une autre quand l'accroissement de l'entropie compense, à la température de transition, l'excès de l'énergie interne. Le cristal impur dans lequel l'entropie est accrue par les distorsions du réseau peut être stable à une température plus basse que le silicate pur. Le désordre introduit par les ions étrangers joue un rôle équivalent à celui de l'agitation thermique.

Alites

Dans les clinkers, les alites sont des solutions solides contenant, en proportion variable, de nombreux ions étrangers tels que Al, Mg, Fe, Na, K, Cr, Ti, Mn, P... La phase stable, à la température ambiante, varie suivant la nature et la proportion des ions étrangers *(tableau 6)*. Les formes cristallines des alites du clinker sont, en général, monocliniques ou trigonales *(fig. 10)*. La forme monoclinique « inversée » d'alites contenant MgO est différente de celle du C_3S pur. Dans la solution solide $a/b > \sqrt{3}$ et $\beta > 90°$ tandis que dans C_3S pur $a/b < \sqrt{3}$ et $\beta < 90°$. Ces alites sont métastables à la température ambiante.

Tableau 5

Solutions solides de C_3S

Ion	Formule de constitution
Mg	$(Ca_{1-x}Mg_x)_3^{VI}\ SiO_5$
Ti	$Ca_3^{VI}\ (Si_{1-x}\ Ti_x)^{IV}\ O_5$
Fe	$(Ca_{3-x/2}\ Fe_{x/2})^{VI}\ (Si_{1-x/2}\ Fe_{x/2})^{IV}\ O_5$
Al	$Ca_3^{VI}\ Al_{y/4}^{VI'}\ (Si_{1-3x/4}\ Al_{3x/4})^{IV}\ O_5$ $\quad 0 \leqslant x \leqslant 0.02$ $(Ca_{3-x/2}\ Al_{x/2})^{VI}\ (Si_{1-x/2}\ Al_{x/2})^{IV}\ O_5$ $\quad x > 0.02$
Mg-Al	$(Ca_{3-x}\ Mg_x)^{VI}\ Al_{y/4}^{VI'}\ (Si_{1-3y/4}\ Al_{3y/4})^{IV}\ O_5$ $(Ca_{3-x-y/2}\ Mg_x\ Al_{y/2})^{VI}\ (Si_{1-y/2}\ Al_{y/2})^{IV}\ O_5$

IV Site tétraédrique.
VI Site octaédrique.
VI' Site octaédrique vacant.

Tableau 6

Stabilisation des différentes formes allotropiques de C_3S par les oxydes

Oxyde	Formes allotropiques du C_3S, stabilisées à la température ambiante, en fonction du pourcentage (en poids) d'oxyde ajouté.						Auteurs
	T_I	T_{II}	T_{III}	M_I	M_{II}	R	
Cr_2O_3	0 – 1,4	1,4 – 1,7					Boïkova [10], Sakurai, Sato, Yoshinaga [11].
Fe_2O_3	0 – 0,9	0,9 – 1,1					Hahn, Eysel, Woermann [12].
Ga_2O_3	0 – 0,9	0,9 – 1,9					Hahn, Eysel, Woermann [12].
Al_2O_3	0 – 0,45	0,45 – 1					Hahn, Eysel, Woermann [12], Bigaré [13].
TiO_2	0 – 1,05	1,05 – 1,50					Kondo, Yoshida [14].
MnO_2	0 – 0,25	0,25 – 0,50	0,50 – 2				Kondo, Yoshida [14].
MgO	0 – 0,55	0,55 – 1,45		1,45 – 2			Hahn, Eysel, Woermann [12].
ZnO	0 – 0,8	0,8 – 1,8		1,8 – 2,2	2,2 – 4,5	4,5 – 5	Hahn, Eysel, Woermann [12].

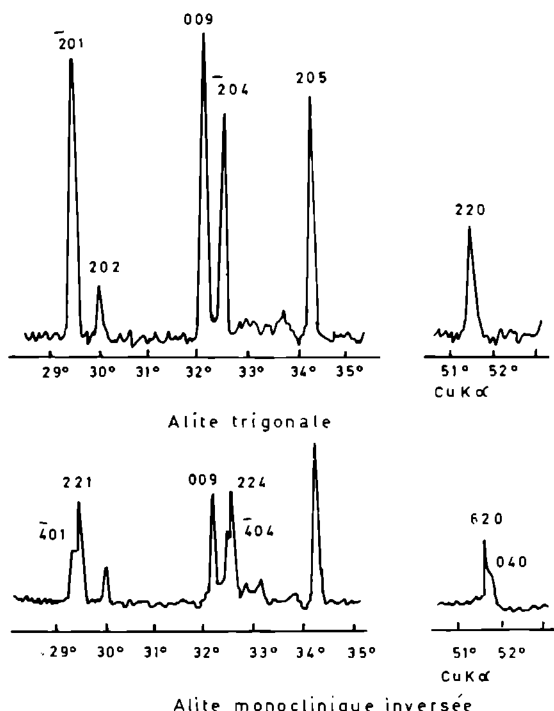


Fig. 10 - Diagrammes de diffraction X de deux clinkers dans lesquels l'alite est respectivement trigonale et monoclinique inversée.

Bélites

Les bélites du clinker correspondent généralement à une forme β modifiée. Le diagramme X présente des raies plus larges que celles des phases pures *(fig. 11)*. La bélite est un produit à cristallisation imparfaite et hors d'équilibre en composition.

Dans le réseau de C_2S, Ca^{2+} peut être substitué par Mg^{2+}, K^+, Na^+, Ba^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+} et le groupe $(SiO_4)^{4-}$ par $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$. Forest [15] a préparé des bélites semblables à celles du clinker. Ce sont des solutions solides de substitution de Si avec défaut d'oxygène, de formule générale $Ca_2\ M_x\ Si_{1-x}\ O_{4-x/2}$. Les formes cristallines stabilisées dans lesquelles M = Al, Fe, B sont des β C_2S modifiés : β_1 et β_2 [5] *(tableau 7)*.

Certains oxydes comme MgO, Al_2O_3, Fe_2O, BaO, K_2O, P_2O_5, Cr_2O_3 stabilisent les formes α' et α C_2S. Une phase de composition $KC_{23}S_{12}$ trouvée dans les clinkers contenant des alcalis serait une solution solide de K_2O dans la forme $\alpha' C_2S$. Cependant la même phase synthétisée ne peut être obtenue à la température ambiante, elle se transforme rapidement en β C_2S.

Phase interstitielle C_3A et $C_2(A, F)$

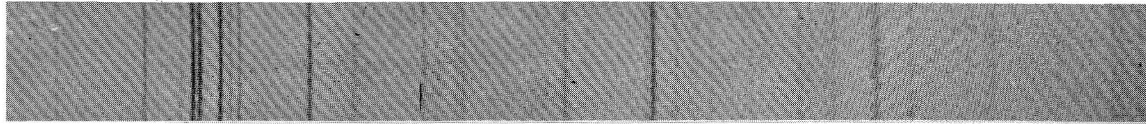
Il existe des solutions solides $C_3(A_{1-x}\ F_x)$. Le remplacement isomorphe Al — Fe s'accompagne d'un accroissement du paramètre a. La composition limite correspond à p = 0,10.

SiO_2, Na_2O, K_2O, MgO entrent dans le réseau de C_3A. Le paramètre a décroît. Le composé NC_8A_3 est orthorhombique (a = 15,314, b= 15,394, c = 15,137 Å).

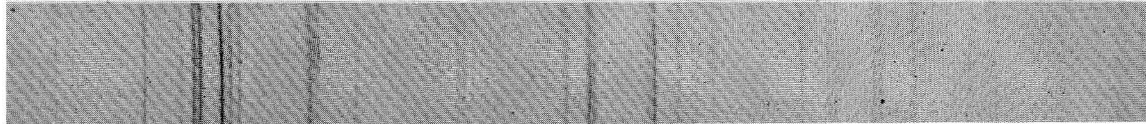
Tableau 7

Paramètres cristallins de quelques β bélites

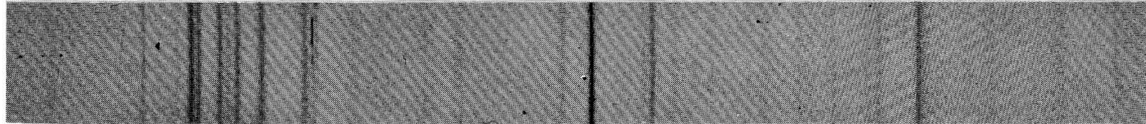
Type de bélite	Formule de constitution	$a_{(A)}$	$b_{(A)}$	$c_{(A)}$	$\beta_{(°)}$
	$\beta\ Ca_2SiO_4$	5,506	6,749	9,304	94,62
β_1	$Ca_2\ Al_{0.10}\ Si_{0.90}\ O_{3.95}$ (trempe à 1 000 °C)	5,499	6,745	9,318	94,53
β_1	$Ca_2\ B_{0.01}\ Si_{0.99}\ O_{3.995}$	5,503	6,749	9,302	94,51
β_1	$Ca_2\ Fe_{0.035}\ Al_{0.035}\ Si_{0.930}\ O_{3.965}$	5,502	6,750	9,316	94,45
β_1	$Ca_2\ SiO_4$ (70 %) + $Ca_2\ FeO_5$ (30 %)	5,507	6,755	9,325	94,45
β_2	$Ca_2\ Fe_{0.050}\ Al_{0.050}\ Si_{0.900}\ O_{3.950}$	5,502	6,753	9,344	94,19



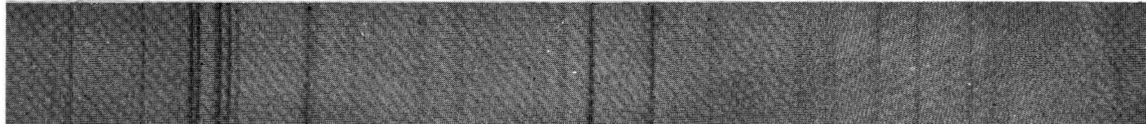
$\beta\ Ca_2\ SiO_4$



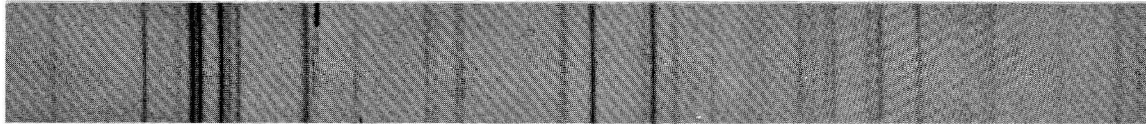
$Ca_2\ B_{0.01}\ Si_{0.99}\ O_{0.995}$



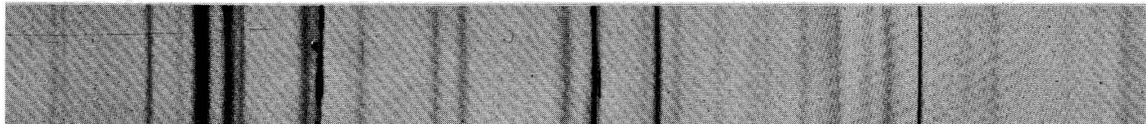
$Ca_2\ SiO_4$ (70 %) + $Ca_2\ FeO_5$ (30 %), présence de C_2F



$Ca_2\ Fe_{0.012}\ Al_{0.012}\ Si_{0.976}\ O_{3.988}$, présence de $\gamma\ C_2S$



$Ca_2\ Fe_{0.035}\ Al_{0.035}\ Si_{0.930}\ O_{3.965}$

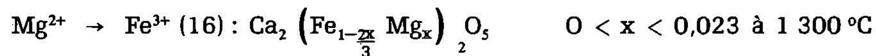


$Ca_2\ Fe_{0.050}\ Al_{0.050}\ Si_{0.0900}\ O_{3.950}$

Fig. 11 - Diagrammes de diffraction X de bélites $Ca_2M_x\ Si_{1-x}\ O_{4-x/2}$.

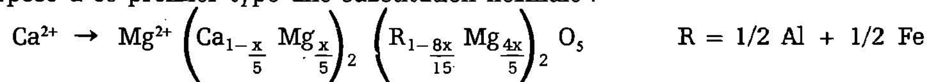
L'aluminate tricalcique extrait du clinker a un paramètre a inférieur à celui du C_3A pur [17]. Il est donc sous forme de solution solide mais les concentrations limites des oxydes étrangers ne sont pas encore connues.

La magnésie forme également des solutions solides avec les aluminoferrites. La solution solide est d'abord une substitution :



$$Mg^{2+} \rightarrow Fe^{3+} (16) : Ca_2 \left(Fe_{1-\frac{2x}{3}}\ Mg_x\right)_2 O_5 \qquad 0 < x < 0{,}023 \text{ à } 1\ 300\ °C$$

puis se superpose à ce premier type une substitution normale :



$$Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+} \left(Ca_{1-\frac{x}{5}}\ Mg_{\frac{x}{5}}\right)_2 \left(R_{1-\frac{8x}{15}}\ Mg_{\frac{4x}{5}}\right)_2 O_5 \qquad R = 1/2\ Al + 1/2\ Fe$$

Dans le clinker, C_3A et C_2 (A, F) ne peuvent coexister mais forment des solutions solides par réaction mutuelle [18]. L'état de cristallisation des phases obtenues est médiocre ; les raies de diffraction X s'élargissent. L'altération de la cristallisation augmente pour des mélanges portés à des températures supérieures à 1 340 °C (où ils subissent une fusion partielle) ou des solutions

solides présentant une teneur en alumine élevée. Les spectres d'absorption infra-rouge deviennent diffus *(fig. 12)* suggérant l'existence d'une phase vitreuse.

La composition de la phase ferritique des ciments commerciaux dépend autant du traitement thermique que du rapport A/F dans tous les cas où l'équilibre n'est pas atteint.

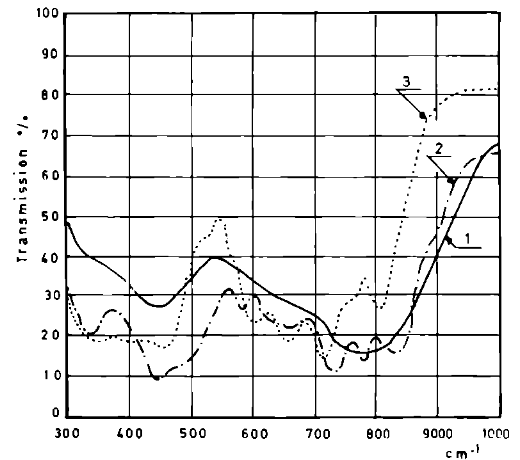


Fig. 12 - Solutions solides de C_2F. Spectres d'absorption infrarouge.

1) de la phase « vitreuse » formée à partir de la composition C_2 ($A_{0,80}$ $F_{0,20}$) portée à 1 340 °C,
2) des phases cristallines formées à partir de cette même composition,
3) de C_4AF.

PROPRIÉTÉS DES MINÉRAUX DU CLINKER

Il existe des relations entre les structures cristallines des variétés allotropiques des principaux constituants du clinker et leurs propriétés physiques.

1°) C_3S

Le silicate tricalcique apporte la contribution la plus importante au durcissement du ciment. Les propriétés hydrauliques de C_3S sont liées à la coordination irrégulière des ions Ca (les liaisons Ca-O varient de 2,54 à 2,34 Å) et à la présence de trous adjacents à ces ions[3]. Dans les différentes formes de C_3S, les mêmes groupes structuraux ne se déplacent ou ne se déforment que faiblement. Les transformations mettent en jeu des énergies très faibles et ne modifient pas sensiblement les liaisons chimiques. Il en résulte que toutes les formes de C_3S présentent une réactivité comparable.

Les résistances finales de clinkers de ciments commerciaux à alite trigonale ne diffèrent pas d'une manière significative de celles de clinkers à alite monoclinique [19]. Cependant, on peut observer, aux premiers âges, des variations d'activité hydraulique et de résistance dans les alites de synthèse, solutions solides $C_3S + Al_2O_3$, MgO [20], [21], Cr_2O_3 [11], TiO_2 [14], SO_3 [22] *(fig. 13 et 14)*.

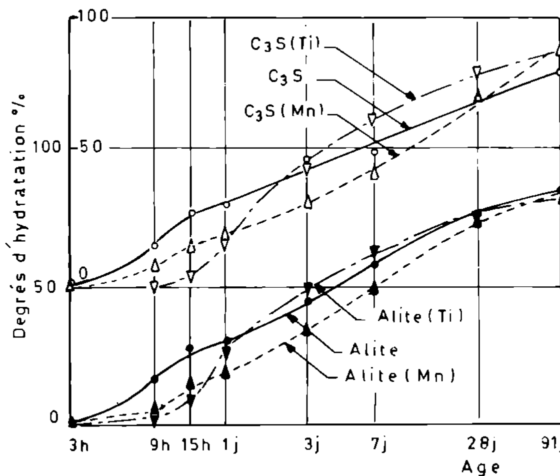


Fig. 13 - Degrés d'hydratation de C_3S (T_1) de l'alite ($Ca_{2\,879}$ $Mg_{0\,112}$ $Al_{0\,0093}$) $Al_{0\,0056}$ ($Si_{0\,971}$ $Al_{0\,029}$) O_5 (M_{11}) et de leurs solutions solides avec Ti et Mn.

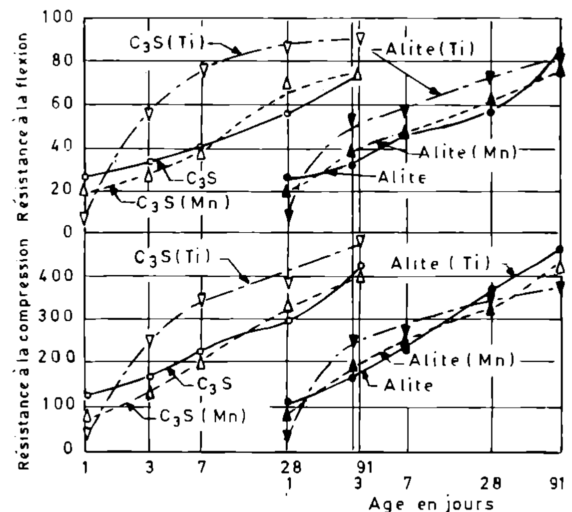
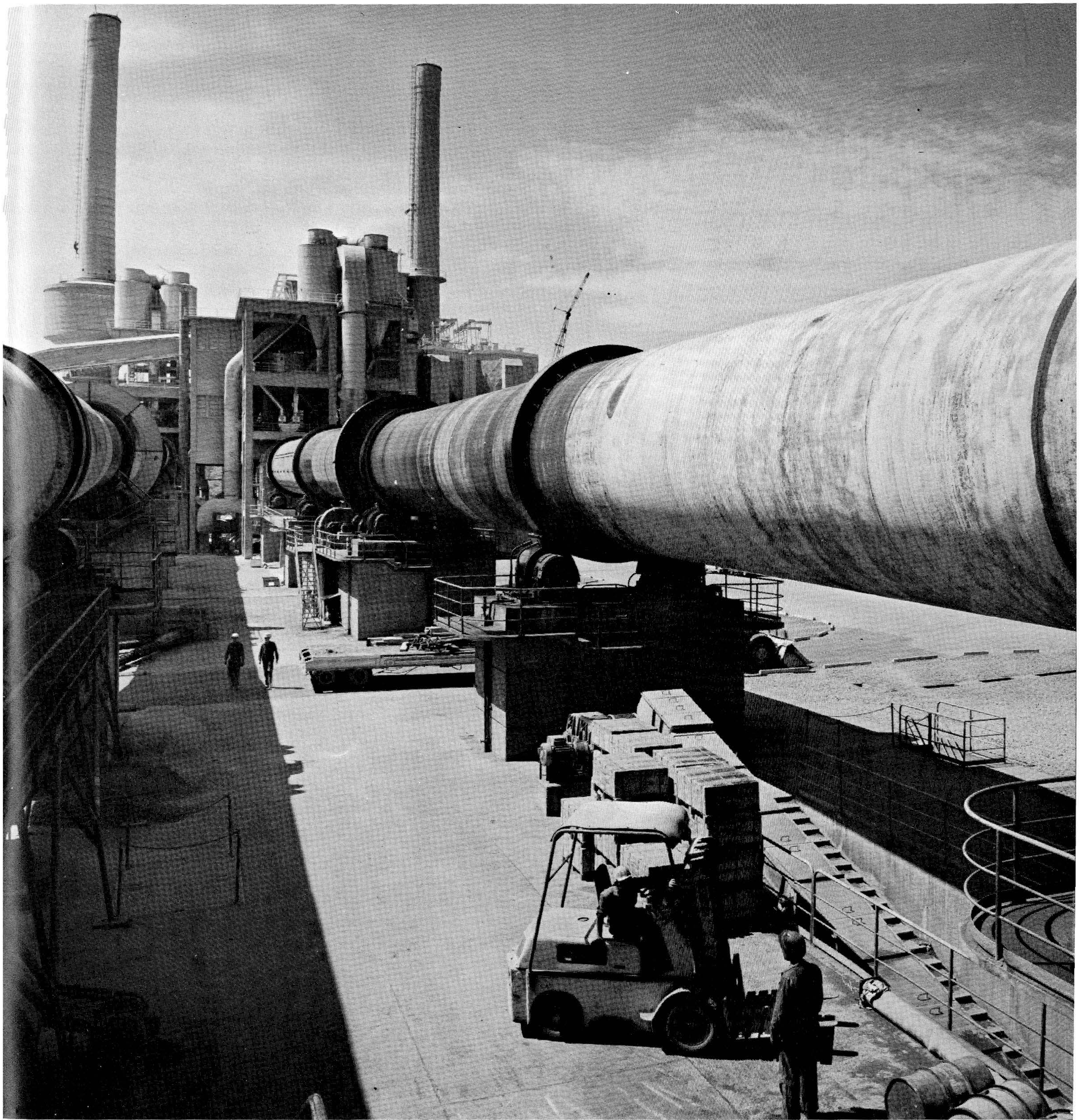


Fig. 14 - Résistance de mortiers de C_3S (T_1), de l'alite ($Ca_{2\,879}$ $Mg_{0\,0112}$ $Al_{0\,0056}$ ($Si_{0\,971}$ $Al_{0\,029}$) O_5 (M_{11}) et de leurs solutions solides avec Ti et Mn (c/s/e = 1/3/0.5).



Four de cimenterie.

Ces variations d'activité ne sont pas liées aux formes cristallines mais à des défauts de structure dans les cristaux d'alite : distorsions du réseau dues à la nature de l'ion étranger, présence de dislocations [11].

2°) C_2S

Contrairement à C_3S, l'arrangement des motifs cristallins change d'une phase à l'autre dans les cinq formes de C_2S. On peut donc prévoir que les propriétés hydrauliques seront différentes.

Dans la forme β, le polyèdre de coordination des ions Ca est irrégulier (les distances CaO varient de 2,30 à 3,56 Å). Les liaisons Ca-O les plus longues facilitent l'hydratation. La forme γ est reconnue inerte ou peu hydraulique. Cette inertie est liée à la coordination symétrique des ions Ca et à la grande force des liaisons Ca-O due à la coordination basse de Ca. Les structures de α' et α C_2S purs ne sont pas encore bien connues. Ces formes s'hydrateraient difficilement. Cependant, des oxydes étrangers tels que MgO, K_2O [23], BaO, SrO [24] augmentent les propriétés hydrauliques de α' C_2S.

En stabilisant les différentes formes de C_2S, les composés mineurs présents dans le clinker font varier le rapport d'hydratation et les propriétés de la bélite.

3°) Phase interstitielle

C_3A réagit rapidement avec l'eau. La solution solide orthorhombique, contenant des alcalins, est plus réactive que la forme cubique, aux premiers âges [25].

C_4AF a une valeur hydraulique faible. La réactivité des solutions solides de la série « C_2A » - C_2F augmente en fonction du pourcentage d'aluminium.

Dans la réaction de clinkérisation, la température de cuisson, le mode de refroidissement, l'interaction entre C_3A et $C_2(A, F)$, la présence des ions étrangers, la formation de phases microcristallisées ou vitreuses modifient les conditions d'équilibre et peuvent faire varier la cinétique d'hydratation [18].

BIBLIOGRAPHIE

[1] GUINIER A. and REGOURD M. — Structure of Portland Cement Minerals. Principal Paper, Part I, Session 1. *5e Symposium International de la Chimie du Ciment*, Tokyo, 6-12, octobre 1968.

[2] BUERGER M.J. — Crystallographic aspects of Phase Transformations. Phase transformations in solids. *Symposium held at Cornell University 1948*, 183-211, John Wiley and Sons, Inc, New York, U.S.A., 1951.

[3] JEFFERY J.W. — The crystal structure of Tricalcium Silicate. Ph. D Thesis, University of London 1950. *Acta Cryst 5*, 26-35, 1952.

[4] NIESEL K. und THORMANN P. — Die stabilitätsbereiche der Modifikationen des Dicalciumsilikats. *Tonindustr.-Ztg*, 91, 9, 362-369, 1967.

[5] REGOURD M., BIGARE M., FOREST J. and GUINIER A. — Synthesis and crystallographie investigations of some belites. Supplementary Paper n° 1-10. *Symposium de Tokyo*, 1968.

[6] SUZUKI K. and YAMAGUCHI G. — A structural study on α' Ca_2SiO_4. Supplementary Paper n° I-92. *Symposium de Tokyo*, 1968.

[7] YANNAQUIS N. et GUINIER A. — La transformation polymorphique $\beta - \gamma$ de l'orthosilicate de calcium. *Bull. Soc. Franç. Miner. et Crist.*, 82, 126-136, 1959.

[8] TARTE P. — Recherches structurales sur les constituants des ciments. II. Les phénomènes de remplacement isomorphe dans l'aluminate tricalcique. *Silicates industriels*, tome XXXIII, n° 11, 333-339, 1968.

[9] HAHN Th., EYSEL W. and WOERMANN E. — Crystal Chemistry of Tricalcium Silicate solid solutions. Supplementary Paper n° I-55. *Symposium de Tokyo*, 1968.

[10] BOÏKOVA A.I. — The effect of chromium oxide on the structural transformations in Tricalcium Silicate. Supplementary Paper n° I-37. *Symposium de Tokyo*, 1968.

[11] SAKURAI T., SATO T. and YOSHINAGA A. — The effect of minor components on the early hydraulic activity of the major phases of portland cement clinker. Supplementary Paper n° I-105. *Symposium de Tokyo*, 1968.

[12] BIGARE M., GUINIER A., MAZIERES C., REGOURD M., YANNAQUIS N. (France) and EYSEL W., HAHN Th., WOERMANN E. (Allemagne). — Polymorphism of Tricalcium Silicate and its solid solutions. *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 50, n° 11, 609-619, 1967.

[13] BIGARÉ M. — Mise au point d'une chambre de diffraction X à haute température sous atmosphère contrôlée. Étude d'une série de solutions solides d'alumine dans le silicate tricalcique. *Rev. Matér. Constr. Fr.*, n° 598-599, 325-344; n° 600, 394-404, 1965. *Publ. techn. C.E.R.I.L.H. n° 166.*

[14] KONDO R. and YOSHIDA K. — Miscibilities of special elements in Tricalcium Silicate and Alite and the Hydration Properties of resulted Solid Solutions. Supplementary Paper n° I-76. *Symposium de Tokyo*, 1968.

[15] FOREST J. — Étude des croûtages de zone dans les fours rotatifs à ciment et des bélites. *Silicates industriels*, t. XXXII, n° 11, 373-384 ; n° 12, 427-441, 1967.

[16] WOERMANN E., EYSEL W. and HAHN Th. — Polymorphism and Solid Solution of the Ferrite Phase. Supplementary Paper n° I-54. *Symposium de Tokyo, 1968.*

[17] MOORE A.E. — Tricalcium Aluminate and Related Phases in Portland Cement. *Mag. Concrete Res.*, t. XVIII, n° 55, 59-64, 1966.

[18] TARTE P. — Recherches structurales sur les constituants des ciments. I. Étude des interactions entre l'aluminate tricalcique et l'aluminoferrite bicalcique. *Silicates industriels*, t. XXXI, 343-352, 1965.

[19] NURSE R.W., MIDGLEY H.G., GUTT W. and FLETCHER K.E. — Effect of Polymorphism of Tricalcium Silicate on its Reactivity. *Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete.* Special Report 90, 258-262. Highway Research Board, Washington U.S.A., 1966.

[20] YAMAGUCHI G., SHIRASUKA K. ans OTA T. — Comparison of Hydration Properties between monoclinic and Inverted Triclinic Alite. *Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete.* Special Report 90, 263-268. Highway Research Board, Washington U.S.A., 1966.

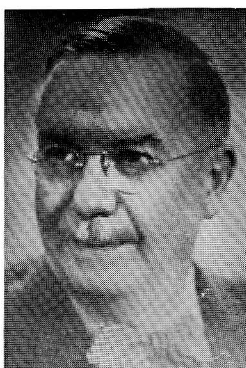
[21] VERBECK G. — Cement Hydration Reactions at Early Ages. *J. P.C.A. Res. Development Lab. U.S.A.*, t. VII, n° 3, 57-63, 1965.

[22] BUTT Yu M., TIMASHEV V.V. and MALORHON L.I. — The crystallisation of compounds in the presence of Cr_2O_3, P_2O_5 or SO_3 and the properties of the cement resulted. Supplementary Paper n° I-136. *Symposium de Tokyo*, 1968.

[23] ONO Y., KAWAMURA S. and SODA Y. — Microscopie observations of alite and belite and hydraulic strength of cement. Supplementary Paper n° I-79. *Symposium de Tokyo*, 1968.

[24] SUZUKI K., MORITA M. and SUGIYAMA H. — α'Ca_2SiO_4 stabilized by Ba, Sr and Mg. *Semento Gijutsu Nenpo*, XXI, 43, 1967.

[25] FORRESTER J.A. and SKALNY J. — Hydration of cement: Study of Factors Affecting Rate. *Meeting of Second International Conference on Thermal Analysis*, Worcester, Mass., august 1968.



Robert Hermann Bogue

La formule de Bogue a quarante ans

INTRODUCTION

La formule de Bogue a 40 ans. C'est en effet en 1929 que Robert Hermann Bogue a publié la formule qui porte son nom [1].

Cette méthode de calcul définit a priori le ciment portland comme exclusivement formé de :

- Silicate tricalcique C_3S
- Silicate bicalcique C_2S
- Aluminate tricalcique C_3A
- Ferro-aluminate tétracalcique C_4AF
- Chaux libre
- Gypse

Le calcul proprement dit consiste à construire chaque espèce minéralogique à partir de l'oxyde qui lui est spécifique.

Ainsi, C_4AF est calculé à partir de la teneur en oxyde ferrique de l'analyse chimique centésimale, C_3A à partir de celle en alumine restant après déduction de l'alumine engagée dans C_4AF et ainsi de suite.

Ce mode de calcul impose l'ordre dans lequel les espèces sont construites C_4AF, C_3A, C_3S, C_2S. Indépendamment de ce qui précède, dans le clinker et, du fait de la présence d'éléments mineurs (magnésium, alcalins, etc.), les silicates et aluminates ne se présentent pas sous forme de C_3S, C_2S, C_3A et C_4AF mais, respectivement d'alite, de bélite, de célite et de phase ferritique.

Dans sa communication originale de 1929, Bogue [1] admet que la magnésie n'entre pas en combinaison, déduit la chaux libre de la chaux totale mais ne tient pas compte d'une carbonatation possible du ciment.

La «formule de Bogue» adoptée ici ne se différencie de celle de 1929 que par la prise en charge du carbonate de calcium éventuellement présent. Cette formule n'est valable que pour un ciment portland exclusivement constitué de clinker et de gypse ou encore mieux pour *un clinker pur.* Ceci signifie que son application directe à un ciment composé, c'est-à-dire contenant du laitier ou des cendres volantes n'a pas de sens.

Nos récents travaux [2] ont résolu, à propos du dosage des constituants secondaires dans les ciments composés, le problème de la séparation du clinker. Il est donc possible d'effectuer l'analyse chimique d'un tel clinker séparé et de lui appliquer la formule de Bogue qui reprend

F.X. DELOYE
Ingénieur E.C.S.
Chef du Groupe de Microscopie
Service Chimie
Laboratoire Central

alors toute sa signification. On obtiendra, dans ce cas, la composition potentielle du clinker d'un ciment quelconque.

Par ailleurs, dans le cas d'un ciment binaire ne contenant que des cendres volantes ou fondues, certaines précautions [3] permettent de ne mettre en solution par attaque chlorhydrique (1/50) que le clinker et le gypse. L'analyse de cette partie soluble est donc directement exploitable par la formule de Bogue.

Ceci posé, il est important de connaître le taux de confiance que l'on peut accorder aux teneurs en C_3S, C_2S, C_3A et C_4AF calculées selon Bogue.

INFLUENCE DE L'ANALYSE CHIMIQUE

Indépendamment de toute considération minéralogique, il faut tout d'abord examiner les incidences qu'entraînent les légers écarts admis dans les différents dosages d'une analyse chimique centésimale sur les résultats de la composition potentielle.

A priori, la teneur en C_4AF ne peut être affectée que par une variation sur l'oxyde ferrique. De même la teneur en C_3A ne sera sensible qu'aux écarts relatifs à l'oxyde ferrique et à l'alumine ; tandis que les teneurs des deux silicates C_3S et C_2S subissent l'influence de toutes les imperfections analytiques.

Il va de soi également que les écarts observés sur les compositions potentielles sont parfaitement indépendants des valeurs analytiques, c'est-à-dire qu'une augmentation de 0,2 unité pour cent, ou «point» de la teneur en silice par exemple, entraîne toujours une diminution de 1,52 «point» de la teneur C_3S accompagnée d'une augmentation de 1,72 «point» de celle en C_2S et ceci quelle que soit la teneur en silice.

Pour fixer les idées, le *tableau 1* donne les résultats relatifs à un ciment théorique pour lequel on a fait subir, successivement et indépendamment, à chacune des teneurs en oxydes, des variations correspondant aux écarts maximaux admis dans l'analyse chimique.

Il ressort de ce tableau, comme on pourrait s'y attendre, que les teneurs en silicates sont beaucoup plus sensibles que celles des autres constituants aux variations analytiques et que c'est la silice (dont il a été question plus haut) qui entraîne les plus grands écarts. Par contre et d'une façon logique, sauf pour fer et alumine, la somme des silicates ne varie que de l'écart analytique.

Il a semblé intéressant de faire varier plusieurs oxydes à la fois. Toutes les combinaisons possibles de variations simultanées relatives à deux et trois oxydes de l'analyse chimique ont été étudiées à l'aide de l'ordinateur CAE 510 du Laboratoire Central.

Tableau 1

Étude de l'influence de la variabilité sur la composition potentielle selon Bogue.

L'analyse et la composition potentielle indiquée n'influent pas sur les écarts dus à la variabilité de l'analyse chimique, seule cette variabilité intervient.

Remarque : L'ordinateur n'écrit pas 0 devant le point lorsque la valeur absolue d'un nombre décimal est inférieure à l'unité. ex. 0,20 est écrit .20.

ETUDE NO	ANALYSE INITIALE						
1.10	SIO2	AL2O3	FE2O3	CAO	SO3	CO2	CH.L
	21.00	5.00	4.00	65.00	2.30	.20	.50
VARIABILITE :	.20	.10	.10	.30	.10	.20	.30

	C3S	C2S	C3A	C4AF	GYPSE	CARBO	CH. L
BOGUE	56.19	17.81	6.49	12.15	4.95	.45	.50

INFLUENCE DES VARIATIONS ANALYTIQUES SUR LA COMPOSITION POTENTIELLE CALCULEE

ECART SUR	C3S	C2S	C3A	C4AF
SILICE	1.52	1.72		
ALUMINE	.67	.51	.26	
FER	.14	.11	.17	.30
CHAUX	1.22	.92		
SO3	.29	.22		
CO2	1.04	.78		
CH.LIBRE	1.22	.92		

Tableau 2

L'influence des variations sur la composition potentielle est donnée pour la même variabilité sur l'analyse centésimale que dans le tableau 1 mais avec 2 oxydes variant simultanément.
Le sens de variation donnant l'écart maximal est indiqué par les 2 oxydes considérés.
C_4AF qui n'est affecté que par le seul oxyde ferrique n'est plus indiqué.

VARIATIONS SUR		C3S	C2S	C3A	SENS
SILICE	ALUMINE	2.19	2.23	.26	- -
SILICE	FER	1.66	1.83	.17	+ +
SILICE	CHAUX	2.74	2.64		+ -
SILICE	SO3	1.81	1.94		- -
SILICE	CO2	2.56	2.50		+ +
SILICE	CH.LIBRE	2.74	2.64		+ +
ALUMINE	FER	.81	.61	.10	+ +
ALUMINE	CHAUX	1.89	1.43	.26	+ -
ALUMINE	SO3	.96	.72	.26	- -
ALUMINE	CO2	1.71	1.29	.26	+ +
ALUMINE	CH.LIBRE	1.89	1.43	.26	+ +
FER	CHAUX	1.36	1.03	.17	+ -
FER	SO3	.43	.32	.17	+ +
FER	CO2	1.18	.89	.17	+ +
FER	CH.LIBRE	1.36	1.03	.17	+ +
CHAUX	SO3	1.51	1.14		- +
CHAUX	CO2	2.26	1.70		- +
CHAUX	CH.LIBRE	2.44	1.84		- +
SO3	CO2	1.32	1.00		- -
SO3	CH.LIBRE	1.51	1.14		- -
CO2	CH.LIBRE	2.26	1.70		+ +

Les plus grands écarts observés sur C_3S et C_2S sont regroupés pour chaque combinaison de deux oxydes dans le *tableau 2* et de trois oxydes dans le *tableau 3*.

Comme il s'agit d'un système linéaire, il est bien évident que chaque résultat de ces deux tableaux représente la somme des écarts entraînés par les variations de chacun des oxydes pris séparément telle qu'elle pourrait être calculée à partir des éléments du *tableau 1*.

Il faut remarquer que silice et chaux entraînent toujours les différences les plus importantes avec les variabilités choisies pour cette étude $\pm$ 0,20 pour la silice et $\pm$ 0,30 pour la chaux et la chaux libre.

L'écart maximal qui avoisine $\pm$ 4 « points » sur la teneur en C_3S est obtenu par la combinaison silice-chaux-chaux libre dans laquelle silice et chaux ainsi que chaux et chaux libre varient en sens inverse. Analytiquement, c'est un cas de variation dont la probabilité, du moins pour les sens considérés, est loin d'être négligeable.

La plus grande partie des combinaisons fait apparaître sur C_3S comme sur C_2S des écarts qui se situent autour de $\pm$ 1,5 dans le cas du *tableau 2* et de $\pm$ 2,5 dans celui du *tableau 3*.

Tableau 3

L'influence des variations sur la composition potentielle est donnée ici pour 3 oxydes variant simultanément, seuls C_3S et C_2S sont affectés.
Le plus grand écart sur C_3S est obtenu pour les variabilités de silice, chaux et chaux libre.

VARIATIONS SUR TROIS OXYDES			C3S	C2S	SENS
SILICE	ALUMINE	FER	2.33	2.33	+ + +
SILICE	ALUMINE	CHAUX	3.41	3.15	+ + -
SILICE	ALUMINE	SO3	2.48	2.44	- - -
SILICE	ALUMINE	CO2	3.23	3.01	+ + +
SILICE	ALUMINE	CH.LIBRE	3.41	3.15	+ + +
SILICE	FER	CHAUX	2.88	2.75	+ + -
SILICE	FER	SO3	1.95	2.04	- - -
SILICE	FER	CO2	2.70	2.61	+ + +
SILICE	FER	CH.LIBRE	2.88	2.75	+ + +
SILICE	CHAUX	SO3	3.03	2.86	- + -
SILICE	CHAUX	CO2	3.78	3.42	+ - +
SILICE	CHAUX	CH.LIBRE	3.96	3.56	+ - +
SILICE	SO3	CO2	2.84	2.72	- - -
SILICE	SO3	CH.LIBRE	3.03	2.86	- - -
SILICE	CO2	CH.LIBRE	3.78	3.42	+ + +
ALUMINE	FER	CHAUX	2.03	1.53	+ + -
ALUMINE	FER	SO3	1.10	.83	- - -
ALUMINE	FER	CO2	1.85	1.40	+ + +
ALUMINE	FER	CH.LIBRE	2.03	1.53	+ + +
ALUMINE	CHAUX	SO3	2.18	1.64	- + -
ALUMINE	CHAUX	CO2	2.93	2.21	+ - +
ALUMINE	CHAUX	CH.LIBRE	3.11	2.35	+ - +
ALUMINE	SO3	CO2	1.99	1.50	- + -
ALUMINE	SO3	CH.LIBRE	2.18	1.64	- - -
ALUMINE	CO2	CH.LIBRE	2.93	2.21	+ + +
FER	CHAUX	SO3	1.65	1.24	+ - +
FER	CHAUX	CO2	2.40	1.81	+ - +
FER	CHAUX	CH.LIBRE	2.59	1.95	+ - +
FER	SO3	CO2	1.46	1.10	+ + +
FER	SO3	CH.LIBRE	1.65	1.24	+ + +
FER	CO2	CH.LIBRE	2.40	1.81	+ + +
CHAUX	SO3	CO2	2.54	1.92	- + +
CHAUX	SO3	CH.LIBRE	2.73	2.06	- + +
CHAUX	CO2	CH.LIBRE	3.48	2.62	- + +
SO3	CO2	CH.LIBRE	2.54	1.92	- - -

Tous les écarts dont il vient d'être fait mention ont, malgré tout, un caractère quelque peu théorique, car il est heureusement rare que trois oxydes se trouvent à la fois à la limite des erreurs permises analytiquement, aussi vingt exemples réels d'analyses et de compositions potentielles calculées selon Bogue sur cinq ciments différents sont-ils rassemblés dans le *tableau 4.*

Sur ces exemples, il convient de remarquer deux choses :

1°) Les écarts pour tous les constituants sont toujours inférieurs à 1,5 « point » pour les calculs relatifs à un même ciment. Ceci laisse à penser qu'une certaine compensation des erreurs doit exister au sein d'une même analyse chimique traitée par la formule de Bogue.

2°) Le quatrième ciment proposé est un CPAC analysé sans précautions spéciales et il est facile de se rendre compte que la composition potentielle ne correspond à rien.

La première conclusion que l'on peut tirer de cet examen de l'influence des variations analytiques sur la composition potentielle d'un ciment portland est d'ordre pratique.

Quand on compare les résultats relatifs à deux ciments différents et obtenus à partir d'une seule analyse pour chacun d'eux, il ne sera permis de les déclarer franchement différents l'un de l'autre que si l'écart entre les teneurs en C_3A est nettement supérieur à 1 « point » et si celui entre les teneurs en C_3S (ou en C_2S) dépasse 4 « points ».

En outre, comme cela a été déjà signalé plus haut, le calcul de la composition potentielle selon Bogue n'a de sens que s'il est appliqué à l'analyse d'un ciment portland CPA, à celle d'un clinker pur (extrait d'un ciment composé par exemple), ou à celle de la partie soluble dans HCl (1/50) d'un ciment binaire aux cendres volantes ou fondues, préalablement déferrisé [3] car l'exploitation par cette méthode de l'analyse globale d'un ciment composé conduit à des résultats qui n'ont même pas de signification conventionnelle.

Tableau 4

Exemple réel de séries de composition potentielles calculées par ordinateur.
A l'intérieur de chaque série on constate une certaine compensation des erreurs.
Il convient de noter particulièrement les valeurs aberrantes de C_3S et C_2S pour la série 103 qui concerne l'analyse globale d'un CPAC.

	---------------	---------------	ANALYSE	---------------	---------------	---------------	---------------	COMPOSITION	POTENTIELLE		SELON		BOGUE
NUMERO	SIO2	AL2O3	FE2O3	CAO	SO3	CO2	CH.L	C3S	C2S	C3A	C4AF	GYPSE	CARB.
132.01	22.17	3.39	3.43	64.63	1.97	.32	.62	57.23	20.38	3.19	10.42	4.24	.73
132.02	22.13	3.39	3.44	64.60	1.94	.32	.62	57.48	20.08	3.17	10.45	4.17	.73
132.03	21.99	3.75	3.52	64.35	2.09	.32	.62	54.57	21.87	3.99	10.69	4.49	.73
132.04	21.93	3.81	3.52	64.40	2.10	.39	.59	54.56	21.71	4.15	10.69	4.51	.89
171.01	21.36	4.48	2.80	65.98	2.28	.00	1.05	61.49	14.84	7.13	8.50	4.90	.00
171.02	21.40	4.65	2.79	65.93	2.15	.00	1.05	60.23	15.91	7.60	8.47	4.62	.00
171.03	21.20	4.88	2.89	66.00	2.26	.00	1.05	60.04	15.48	8.04	8.78	4.86	.00
95.01	19.99	5.00	2.45	63.04	3.60	1.06	.79	48.75	20.53	9.10	7.44	7.74	2.41
95.02	20.11	5.02	2.45	62.91	3.63	1.00	.80	47.36	21.92	9.15	7.44	7.80	2.27
95.03	19.94	5.00	2.45	63.17	3.68	1.09	.81	49.19	20.05	9.10	7.44	7.91	2.48
95.04	20.05	5.00	2.45	62.91	3.77	1.06	.79	47.28	21.81	9.10	7.44	8.11	2.41
95.05	20.10	5.02	2.45	63.04	3.65	1.04	.81	47.66	21.67	9.15	7.44	7.85	2.36
103.01	22.07	7.83	1.94	60.30	2.50	2.08	.87	1.06	62.47	17.45	5.89	5.37	4.73
103.02	21.95	8.14	1.95	60.25	2.42	2.05	.64	.99	62.17	18.26	5.92	5.20	4.66
103.03	22.31	7.68	1.97	60.25	2.57	2.05	.80	.23	63.78	17.01	5.98	5.53	4.66
103.04	22.21	7.61	1.90	60.15	2.58	2.06	.80	1.08	62.86	16.94	5.77	5.55	4.68
169.01	21.42	5.10	4.00	63.59	2.10	.21	.60	46.69	26.18	6.75	12.15	4.51	.48
169.02	21.46	4.88	3.96	63.66	2.04	.21	.62	48.30	25.08	6.24	12.03	4.39	.48
169.03	21.39	5.19	4.05	63.60	2.10	.21	.60	46.29	26.40	6.90	12.30	4.51	.48
169.04	21.45	5.26	4.05	63.50	2.11	.21	.62	44.85	27.66	7.09	12.30	4.54	.48

Tout ce qui précède a d'ailleurs fait abstraction du caractère conventionnel de la formule de Bogue.

Les travaux théoriques et fondamentaux de nombreux auteurs, en particulier de Mme M. Regourd [4], font état de différents types de substitution, isomorphes ou autres (Si-Al par exemple) dans les minéraux du clinker : alite, bélite et phase interstitielle (aluminate) où interviennent des solutions solides entre la célite et la phase ferritique.

Il est bien évident que les substitutions en question sont de nature à entacher d'erreurs les résultats de la composition selon Bogue dont le qualificatif de « potentielle » prend alors une signification voisine de « conventionnelle ».

Un certain nombre de modifications ont été proposées pour améliorer la formule de Bogue. Elles tiennent compte, notamment, de la présence des oxydes mineurs tels que magnésie ou alcalins, du fait que l'ensemble n'est pas à l'équilibre ou encore proposent d'autres compositions pour la phase alumino-ferritique. Mais le principe de base demeure toujours le même et consiste à éliminer tous les oxydes les uns après les autres en terminant par le couple [silice] - [chaux non encore engagée].

Les constituants minéralogiques du clinker sont toujours construits dans l'ordre C_4AF, C_3A, C_3S, C_2S. Comme cette construction s'effectue en cascade il est logique de penser que la somme des écarts analytiques inévitables retentit surtout sur l'ensemble des deux silicates et plus particulièrement sur le rapport C_3S/C_2S comme cela a été expliqué plus haut à propos de la formule de Bogue elle-même.

Ce défaut des déterminations en cascades [5] est d'ailleurs strictement indépendant de la formule adoptée.

ANALYSE RATIONNELLE DU CLINKER

Dans ces conditions, il est donc intéressant de posséder une méthode directe de détermination de l'alite et de la bélite dans le clinker (sans parler de l'aluminate tricalcique) pour comparer les résultats avec ceux donnés par la formule de Bogue pour C_3S et C_2S et éventuellement C_3A.

Il existe bien une méthode optique qui consiste à planimétrer des surfaces polies de clinker observées sous un microscope mais ce travail, malgré les excellents résultats qu'il a pu donner, demeure particulièrement long et fastidieux.

La diffraction quantitative de rayons X apporte une solution intéressante mais partielle car seule la partie bien cristallisée des minéraux est accessible par cette technique. Ceci permet, le cas échéant, de faire la distinction entre la partie bien cristallisée de C_3A par exemple et les parties subcristallisées et amorphes. Malheureusement, le seuil de détection est toujours assez élevé (au moins 0,5 %) et le degré d'organisation des cristaux intervient notablement dans les mesures.

Un ensemble de méthodes d'analyse rationnelle, lesquelles atteindraient sélectivement chacun des constituants du clinker sans toucher aux autres répondrait bien à la question posée. C'est un peu ce qui se passe avec les dissolutions sélectives.

Une étude russe déjà ancienne [6] propose l'acide borique en milieu aqueux comme solvant sélectif des silicates calciques du clinker. A cette époque-là (1941) les clinkers industriels étaient refroidis lentement et les aluminates étaient bien formés et insolubles dans l'acide borique. Actuellement, il en va tout autrement, les clinkers sont trempés et les aluminates sont partiellement solubles ce qui enlève beaucoup d'intérêt à cette méthode.

Un travail japonais plus récent [7] confirmé en France par J. Schwartz [8] puis N. Musikas [2] a conclu à la solubilité sélective des silicates calciques dans l'acide salicylique en milieu méthanol.

La manipulation consiste à agiter le clinker séparé (ou le ciment s'il s'agit d'un CPA) à froid pendant une heure dans un mélange comprenant 7 g d'acide salicylique et 40 cm^3 d'alcool méthylique pur par gramme de produit. Les silicates sont mis en solution et passent dans le filtrat ainsi que la chaux libre, les aluminates et éventuellement le gypse constituent le résidu solide.

Il est alors facile de doser silice, alumine, oxyde ferrique et chaux sur ce filtrat par les méthodes les plus pratiques [3], pour déterminer les quantités de silicates présents.

Le taux de silice contenu dans le filtrat est légèrement inférieur à celui de l'analyse globale (0,5 % en moyenne). Les teneurs en alumine et en oxyde ferrique se situent respectivement autour de 0,7 % et 0,4 %. Ceci s'explique parfaitement par le jeu des substitutions citées par de nombreux auteurs et dont il a déjà été question dans cet exposé.

Le *tableau 5* montre les résultats relatifs à six ciments commerciaux qui ont été traités par cette méthode. Les valeurs portées sous la rubrique « analyse rationnelle » ont été calculées en supposant, à titre de simplification, que l'alumine et l'oxyde de fer étaient substitués à la silice et à elle seule ; le taux de remplacement étant le même pour les deux silicates. Cette hypothèse semble assez bien confirmée par les derniers travaux de P. Terrier, H. Hornain et G. Socroun à la sonde de Castaing [9].

Il est facile de voir dans ce tableau que les sommes, alite + bélite, de l'analyse rationnelle sont toujours très voisines des sommes, C_3S + C_2S, de la composition potentielle selon Bogue, par contre, la répartition entre les silicates est assez différente : il y a toujours moins d'alite que de C_3S et plus de bélite que de C_2S ce qui est en accord avec d'autres travaux récents [9]. Ceci tient au fait que la somme alumine + oxyde ferrique dosés dans le filtrat d'attaque salicylique est supérieure à la différence entre la silice globale et la silice des silicates.

Tableau 5

Comparaison entre les valeurs obtenues par la Formule de Bogue et celles issues de l'analyse chimique rationnelle.

ciment	composition potentielle		analyse rationnelle		ciment	composition potentielle		analyse rationnelle	
1	C_3S	50,01	Alite	46,74	**4**	C_3S	50,53	Alite	48,65
	C_2S	16,91	Bélite	19,83		C_2S	26,90	Bélite	31,72
	Total	66,92	Total	66,57		Total	77,43	Total	80,37
2	C_3S	70,58	Alite	68,60	**5**	C_3S	59,23	Alite	57,65
	C_2S	13,20	Bélite	16,21		C_2S	21,37	Bélite	22,61
	Total	83,78	Total	84,88		Total	80,60	Total	80,26
3	C_3S	53,42	Alite	51,10	**6**	C_3S	56,12	Alite	56,14
	C_2S	24,63	Bélite	27,64		C_2S	19,16	Bélite	20,17
	Total	78,05	Total	78,74		Total	75,28	Total	76,31

Plusieurs explications peuvent être fournies pour rendre compte de cette divergence :

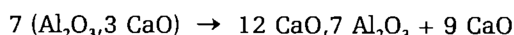
1°) Les hypothèses simplificatrices formulées plus haut pour les substitutions favorisent obligatoirement un déséquilibre en faveur de la bélite de la même façon que le ferait une augmentation de la silice dans l'analyse chimique.

2°) Dans tout ce qui précède, il n'a pas encore été fait mention de la magnésie alors qu'un essai très récent a permis de voir qu'environ 80 % de la magnésie contenue dans un ciment se retrouvait dans le filtrat de l'attaque salicylique. En supposant qu'elle est substituée à la chaux, sa prise en compte tendrait au rétablissement de l'équilibre alite/bélite par rapport à C_3S/C_2S.

Le résidu solide résultant de l'attaque salicylique est essentiellement constitué par les aluminates : aluminate tricalcique et phase ferritique (additionnée du gypse dans le cas d'un CPA).

Une méthode de dissolution sélective de C_3A par l'eau sucrée à chaud avait été proposée par Fateeva et Koslova [10], mais elle ne nous a pas paru suffisamment sélective pour permettre un dosage correct de ce constituant.

Les recherches se sont alors orientées vers une transformation thermique de C_3A en $C_{12}A_7$, catalysée par le fluorure de calcium, soit en présence de CO_2 [11], soit dans un gaz neutre. La carbonatation de la chaux naissante libérée par la réaction de transformation :



$$7\,(Al_2O_3{,}3\,CaO) \rightarrow 12\,CaO{,}7\,Al_2O_3 + 9\,CaO$$

est une méthode très valable de dosage pondéral de l'aluminate tricalcique d'un clinker sous condition exclusive qu'il ne contienne pas de sulfates.

Dans le cas contraire, il semble que les sulfates catalysent une réaction entre la chaux libérée et la silice substituée des aluminates avec formation d'un silicate calcique. La méthode actuellement envisagée pour extraire toute la chaux libérée est une seconde attaque salicylique après le traitement thermique à 1 150 °C. L'aluminate tricalcique est alors déterminé à partir de la chaux passant dans ce deuxième filtrat et il est nécessaire de tenir compte de la chaux provenant du carbonate éventuellement présent et décomposé par le traitement thermique.

Les résultats obtenus par cette technique sont encore trop peu nombreux pour être publiés. Les valeurs trouvées pour C_3A sont toujours plus faibles mais assez proches de celles obtenues par la formule de Bogue et entrent presque dans la fourchette des erreurs analytiques possibles. Elles sont donc très différentes de celles que donne l'analyse par diffractométrie quantitative de rayons X.

CONCLUSION

Les variations possibles sur les analyses chimiques peuvent entraîner des écarts dans la composition potentielle, au moins égaux aux différences que l'on constate entre la composition calculée selon Bogue et les résultats de l'analyse rationnelle.

Il est bien évident que, pour les recherches de laboratoire, la formule de Bogue ne donne pas une représentation du ciment suffisamment précise pour que des théories modernes rendant compte du comportement de celui-ci puissent être valablement échafaudées à partir de la composition potentielle.

Il n'en reste pas moins que, pour la normalisation, cette composition potentielle calculée selon Bogue demeure un appui suffisamment sûr à condition d'être employée à bon escient, car c'est l'expression condensée des principaux éléments de l'analyse chimique.

Pour le praticien dont les préoccupations sont extrêmement diverses et pour lequel le ciment est un matériau parmi d'autres, la formule de Bogue reste, malgré toutes les imperfections qu'elle comporte, l'outil qui lui permet d'avoir un reflet minéralogique du ciment portland qu'il utilise.

Enfin, on n'insistera jamais trop sur le fait que l'application de la formule de Bogue à l'**analyse** globale d'un ciment composé est dénuée de toute signification.

Il convient d'associer Mme N. Louarn à ce travail
pour la contribution qu'elle a apportée dans sa réalisation.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BOGUE R.H. – Ind. Eng. Chem., *Anal. Ed. 1, 192*, 1929, PCAF Paper 21.

[2] MUSIKAS N. – Détermination des teneurs en constituants secondaires dans un ciment Portland composé. *Mémoire d'ingénieur C.N.A.M.*, Paris, 1968.

[3] VOINOVITCH I.A., Mme BARBARAS R., Mme COHORT G., Mlle LEGRAND G., KOELBEL G. et LOUVRIER J. – Analyse rapide des ciments. *Chimie analytique*, vol. 50, n° 6, juin 1968.

[4] GUINIER A. et Mme REGOURD M. – Structure des minéraux du ciment Portland. *Ve Symposium de la chimie du ciment*, Tokio, oct. 1968.

[5] DELOYE F.X., SIERRA R. et STRUILLOU R. – Les analyses minéralogiques des sols argileux au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. *Bull. Groupe Français des Argiles*, tome 19, fasc. 1, 1967.

[6] NAGEROVA E.I. et LEBEDEVA A.D. – Dosage chimique des silicates calciques dans le clinker de ciment Portland. *Zement*, 1941, n° 2-3, 23-26.

[7] TAKASHIMA S. – Dissolution sélective des silicates calciques dans les ciments Portland commerciaux par des solutions d'acides organiques. *Semento Gijutsu Nempo XII*, 12-13, 1958.

[8] SCHWARTZ J. – Contribution à l'étude de la phase alumino-ferritique des clinkers de ciment Portland. *Mémoire d'ingénieur C.N.A.M.*, Paris, 1967.

[9] TERRIER P., HORNAIN H. et SOCROUN G. – Sur la composition des alites. *Rev. Mat. Const.*, n° 640, jan. 1969, 1-4.

[10] FATEEVA N.I. et KOZLOVA V.K. – Détermination de la composition de certains minéraux dans clinkers par analyse chimique rationnelle. *Zement*, U.R.S.S., n° 4, 1966, 13-14, trad. L.C.P.C., 66 T 87.

[11] MUSIKAS N. – *C.R. Acad. Sc.* t. 267, 353-354, juillet 1968, série C.



Lebol

L'analyse physico-chimique des ciments

INTRODUCTION

Dans une récente publication [1], nous avons retracé l'évolution de l'analyse des ciments au cours de ces vingt dernières années.

L'une des premières tentatives faites pour réaliser les dosages des principaux éléments des silicates en une journée de travail est, semble-t-il, celle du Suédois R. Heidin [2, 3], en 1947. Ce dernier a résolu ce problème par une large utilisation de méthodes colorimétriques.

En 1963, P. Stiglitz et J. Cornet des Laboratoires des Ciments Lafarge ont établi, après une étude approfondie, une méthode rapide basée principalement sur la complexométrie [4].

En 1966, L. Burglen et P. Longuet ont publié un important travail sur l'utilisation de la complexométrie dans l'analyse des ciments [5], s'appuyant sur une bibliographie très complète.

En 1967, a paru le projet de Recommandation ISO N° 773, publié par le « Cembureau » [6], puis la recommandation de la B.S.I. [7].

En 1968, notre laboratoire [1] a présenté une sélection de méthodes chimiques rapides et a proposé, notamment, l'emploi de nouvelles complexones E.G.T.A. et D.C.T.A. pour le dosage direct du magnésium.

Au cours de la même année, I. Sajo et B. Sipos [8] ont publié une méthode originale d'analyse thermométrique rapide de certains éléments dans les ciments.

En ce qui concerne les méthodes physiques d'analyse, nous retiendrons dans ce qui suit trois techniques :

- la spectrographie d'émission dans l'arc,
- la spectrométrie de fluorescence X (SFX),
- l'absorption atomique.

Les possibilités offertes par ces trois méthodes et les résultats comparés à ceux obtenus par chimie, bien que publiés récemment [9] vont être examinés ici compte tenu de leur intérêt.

Après avoir brièvement rappelé les principes des méthodes chimiques et physiques utilisées et illustré certaines d'entre elles par un film en couleur, nous examinerons les résultats obtenus par ces différentes techniques d'analyse et donnerons notre appréciation sur leur valeur.

I.A. VOINOVITCH
Chef du Service Chimie

J. LOUVRIER
Chef de la sous-section d'Analyses Minérales

Laboratoire Central

PRINCIPE DES TECHNIQUES EMPLOYÉES

Méthodes chimiques

Dans la plupart des cas, celles-ci font appel, soit à des combinaisons moléculaires (gravimétrie, thermométrie), soit à la formation de complexes (colorimétrie, complexométrie).

La gravimétrie est basée sur la précipitation de l'élément dosé par un réactif approprié, suivie d'une pesée.

La précipitation du complexe silico-molybdique par la quinoléine est un bon exemple d'un tel dosage puisqu'il est rapide, précis et non perturbé par les autres éléments présents dans les ciments. Par contre, la précipitation du magnésium par le phosphate double d'ammonium et de sodium est un dosage précis à condition d'éliminer au préalable l'alumine, le fer, le titane, le manganèse et la chaux.

Enfin, en précipitant l'alumine (en présence de fer, titane, etc.) par l'ammoniaque, l'oxine ou le benzoate d'ammonium, on coprécipite ces éléments. Cela oblige à calculer l'alumine par différence d'après les valeurs trouvées, d'autre part, pour le fer, le titane, etc., d'où l'inconvénient manifeste de cette méthode.

La volumétrie met en jeu des réactions, en général exemptes de précipitation. Elle permet de déduire, des volumes utilisés, le pourcentage de l'élément dosé, la fin de ces réactions étant généralement détectée à l'aide d'indicateurs colorés.

On peut classer dans cette catégorie les dosages complexométriques qui font appel à des réactifs organiques du type acide éthylène diamine tétraacétique (E.D.T.A.).

Ces réactifs forment des combinaisons stables et solubles (dénommées chélates), avec des éléments tels que : Al, Ca, Mg, Zn, Pb, Ba, etc.

La fin de la réaction peut être décelée par l'emploi d'indicateurs métallochromes ou mieux par potentiométrie.

La volumétrie est toujours plus rapide que la gravimétrie et souvent plus précise.

La colorimétrie est basée sur la formation, dans des conditions bien définies, d'une coloration stable entre un ion métallique et un réactif approprié.

Cette teinte peut être plus ou moins intense suivant les teneurs du métal mises en présence. Dans certaines limites de concentration, la loi de Lambert-Beer est suivie et l'on peut tirer des rapports quantitatifs entre les densités optiques des solutions plus ou moins colorées et les quantités de métal combiné au réactif employé.

Suivant que les mesures sont effectuées sur des appareils équipés de simples filtres ou de monochromateurs, on parle de colorimétrie ou de spectrophotocolorimétrie. Cette méthode, quoique ancienne, conserve tout son intérêt en raison de sa sensibilité, de sa reproductibilité et du grand nombre d'éléments qu'elle permet de doser avec précision. En outre, certains de ces dosages peuvent être automatisés à l'aide de l'appareillage Technicon.

L'analyse thermométrique

On sait que toute transformation chimique met en jeu une chaleur de réaction qui est proportionnelle à la quantité des corps entrant en combinaison.

Donc, si l'on ajoute à la solution d'essai un réactif réagissant de façon sélective avec l'élément à doser, comme le proposent I. Sajo et N. Sipos [8], la variation de température, moyennant certaines précautions, sera due uniquement à cet élément et elle sera proportionnelle à sa concentration.

De plus, ces auteurs réalisent des dosages successifs sur une même prise d'essai. Ainsi, dans le cas des ciments, ils dosent : la chaux, la magnésie, la silice et l'alumine, le fer, le manganèse et les sulfates sur la même solution.

A titre d'exemple, signalons que, pour le dosage de la silice, on utilise la réaction de formation du précipité $Si\ F_6\ K_2$, qui se fait avec dégagement de chaleur par action de ClK sur le composé intermédiaire $Si\ F_6\ H_2$, ce dernier lui-même obtenu par action de HF sur la solution chlorhydrique du ciment.

Simultanément, il se forme le composé $F_6\ Al\ HK_2$ qui, par action de NaCl, donne $K_2\ Na\ Al\ F_6$, qui précipite avec dégagement de chaleur.

Pour la magnésie et la chaux, on utilise les chaleurs dégagées par ces corps lors de leur précipitation par le phosphate et l'oxalate.

Méthodes physiques

Les méthodes décrites ci-dessous reposent sur l'état électronique imposé à l'atome : excitation, ionisation, état fondamental.

Spectroscopie d'émission

Les arcs ou les étincelles peuvent être employés pour vaporiser la substance à analyser, dissocier les combinaisons chimiques qui la constituent et exciter les atomes ou les ions résultant de cette dissociation.

La lumière polychromatique ainsi émise est dispersée ensuite par un monochromateur (prisme ou réseau) et le spectre en résultant est reçu sur une émulsion photographique ou bien certaines de ses raies peuvent être enregistrées électroniquement dans le cas des appareils dits à lecture directe ou quantomètres.

Dans tous les cas, l'analyse quantitative nécessite un étalonnage. En graphie, on procède par densitométrage de certains couples de raies. En métrie, ces mesures sont faites par intégration d'énergie lumineuse [10].



Salle de commande de cimenterie.

Spectrométrie de fluorescence X (S.F.X.)

Le tube générateur de rayons X est constitué d'un filament de tungstène et d'une anticathode en métal réfractaire. Le filament envoie des électrons animés d'une grande vitesse sur l'anticathode.

La conséquence de ce bombardement est la production, à partir de l'anticathode, de rayonnement X. Ce dernier, venant frapper la substance soumise à l'analyse élémentaire, provoque, au sein de cette dernière, une ionisation des différents atomes qui la constituent.

Cette ionisation, qui peut se produire sur les couches électroniques profondes de l'atome, a pour conséquence de provoquer au sein de celui-ci toute une réorganisation électronique, un électron d'une des couches extérieures venant remplacer l'électron expulsé *(fig. 1 a)*. Le changement d'orbite de cet électron entraîne une variation de son énergie et cette dernière a pour conséquence la production d'une radiation X, dite de fluorescence, caractéristique de l'élément qui lui donne naissance.

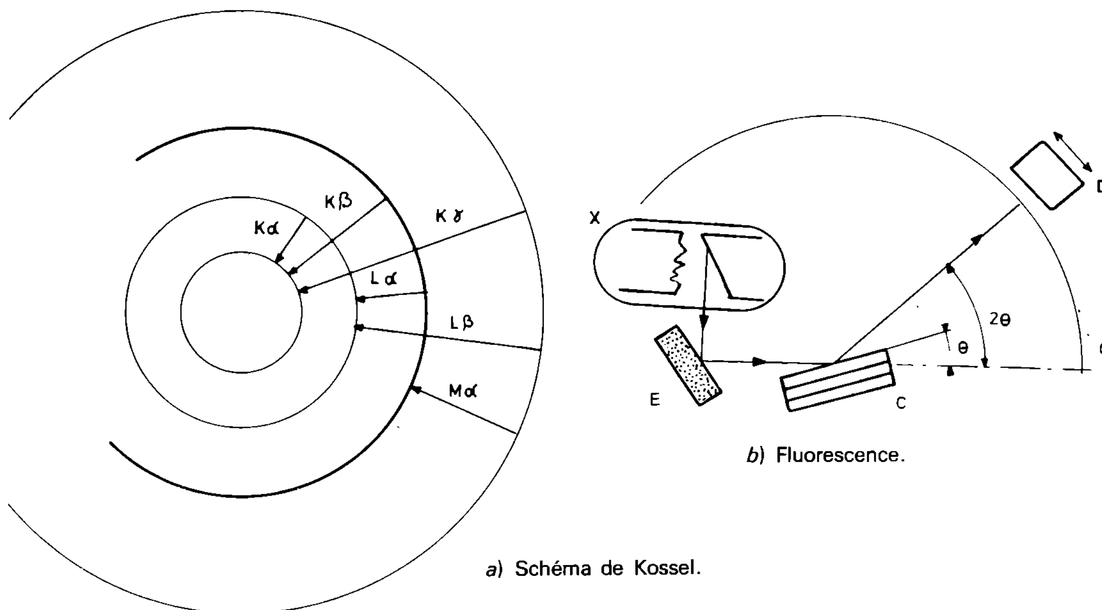
Dans le cas d'un mélange d'atomes, le rayonnement produit sera en quelque sorte « polychromatique ». Ce rayonnement devra être analysé par un monochromateur, constitué par un cristal dont la nature dépend des longueurs d'ondes du rayonnement considéré : de 0,3 à 12 Å.

Le rayonnement sélectionné par le monochromateur sera reçu par un compteur.

Comme dans le cas de la spectroscopie d'émission, on procédera à un étalonnage, pour chaque élément, dans les mêmes conditions que pour l'échantillon inconnu. Cet étalonnage sera réalisé, soit au moyen de mélanges synthétiques préparés à partir de substances pures, soit en utilisant des matériaux similaires à ceux analysés et dont la composition sera exactement connue.

Dans le cas des ciments, afin de supprimer principalement « les effets de structure », on fondra les échantillons et les étalons avec du tétraborate de lithium et le verre ainsi obtenu sera coulé sous forme de perles.

Ces dernières seront ensuite soumises au rayonnement X [10, 11, 12] suivant le schéma *(fig. 1 b)*.



b) Fluorescence.

a) Schéma de Kossel.

Fig. 1

Absorption atomique

Contrairement aux deux procédés d'analyse physique précédemment examinés, comme son nom l'indique, cette méthode est basée sur l'absorption par l'élément à doser d'un rayonnement de ce même élément émis par une lampe à cathode creuse.

L'absorption atomique, contrairement à l'émission, repose sur l'absorption par des atomes, dans leur état fondamental, de l'énergie émise à une longueur d'onde caractéristique de l'élément analysé.

Il faut donc, pour que le phénomène d'absorption ait lieu, que la dissociation des molécules génératrices de ces atomes ait pu être réalisée et qu'aucun phénomène consommateur des atomes à l'état fondamental, tel que : excitation, ionisation ou oxydation, ne se produise d'une façon importante [13].

Par conséquent, en spectrophotométrie d'absorption par la flamme, la température de cette dernière doit être telle qu'elle permette la dissociation des molécules et laisse le plus grand nombre possible d'atomes dans leur état fondamental.

Dans la pratique, la solution faiblement acide du ciment est vaporisée à travers une flamme.

Le rayonnement caractéristique de l'élément à doser, issu d'une lampe à cathode creuse, traverse cette flamme.

Ce rayonnement sera absorbé par les atomes du même élément se trouvant dans cette dernière à l'état fondamental, proportionnellement à leur concentration.

La fraction du flux émis par la lampe, non absorbée lors de son passage dans la flamme est reçue sur un monochromateur.

L'intensité de la raie spectrale, sélectionnée pour le dosage, est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur.

Cette méthode, généralement très sensible, permet le dosage d'un grand nombre d'éléments et pratiquement de tous les constituants des ciments.

Elle présente, en outre, l'avantage de ne faire appel qu'à un appareillage relativement simple, encore perfectible dans les années à venir, d'où son intérêt [14].

EXAMEN DES RÉSULTATS

Dans le présent exposé, nous nous contentons de donner les valeurs trouvées sur un ciment portland par chimie, suivant la «méthode rapide d'analyse des ciments», publiée dans «Chimie Analytique» de juin 1968 [1] ; par spectrométrie de fluorescence X (S.F.X.), suivant la technique mise au point conjointement par le L.C.P.C. et le Laboratoire des Ciments Français [15] et appliquée journellement par ce dernier [16] sur une installation automatique ; par absorption atomique, suivant une technique décrite dans « Méthodes Physiques d'Analyse » d'avril 1969 [9].

On peut dire que, rarement, on a pu obtenir une telle concordance entre deux méthodes physiques d'analyse, très différentes par leur principe et une méthode chimique d'analyse rapide [1].

Il est certain que la concordance entre la chimie et la S.F.X. constitue, dès à présent, un acquis certain. Ainsi, pour SiO_2, les valeurs obtenues sont quasi les mêmes ; il en est de même pour CaO, Fe_2O_3 et MgO. On constate des valeurs un peu plus faibles pour Al_2O_3 par complexométrie que par S.F.X. et absorption atomique, mais nous savons, d'après les analyses faites sur des solutions pures d'aluminium, que les valeurs trouvées par cette dernière méthode sont, en général, entachées d'une légère erreur par excès.

Dans l'article paru dans la Revue du G.A.M.S., nous donnons les valeurs obtenues par ces trois méthodes et par spectrographie d'émission pour quatre ciments.

La concordance dans tous les cas entre notre méthode chimique et la S.F.X. est bonne ; viennent ensuite dans l'ordre les valeurs trouvées par l'absorption atomique et la spectroscopie d'émission.

Enfin, les quelques résultats obtenus sur l'appareil de I. Sajo, par analyse thermométrique, pour SiO_2, Fe_2O_3, CaO, MgO sont également très prometteurs et ils sont assez voisins de ceux donnés par chimie ou S.F.X. *(tableau 1)*.

En conclusion, on dispose maintenant en fonction des problèmes posés, d'un ensemble de méthodes physico-chimiques rapides et précises d'analyse des ciments permettant de faire face aux exigences de la fabrication, du contrôle et de la recherche.

Tableau 1

Ciment C P A

	CHIMIE	S. F. X.	THERMOMÉTRIE	ABSORPTION ATOMIQUE
SiO_2	21,89 + 0,11 − 0,26	22,03 + 0,09 − 0,14	21,3	22,19 + 0,46 − 0,39
Al_2O_3	5,16 + 0,06 − 0,06	5,55 + 0,12 − 0,08		5,67 + 0,21 − 0,31
Fe_2O_3	2,21 + 0,03 − 0,02	2,18 + 0,04 − 0,01	2,15	2,16 + 0,01 − 0,02
TiO_2	0,28 ± 0,01	0,22 ± 0,00		
MnO	0,04 + 0,01	0,10 + 0,06 − 0,05		
CaO	65,18 + 0,23 − 0,25	65,27 + 0,30 − 0,29	65,8	65,20 + 0,30 − 0,50
MgO	0,65 + 0,15 − 0,11	0,60 + 0,21 − 0,14	0,4	0,74 + 0,05 − 0,02
SO_3	2,43 ± 0,02	2,47 + 0,06 − 0,04		
K_2O	0,34 − 0,01	0,37 + 0,02 − 0,01		

Nota : Pour Chimie, S.F.X. et Absorption Atomique, écarts par rapport à la moyenne de 7 analyses.

BIBLIOGRAPHIE

[1] VOINOVITCH I.A., BARBARAS R., COHORT G., KOELBEL G., LEGRAND G., LOUVRIER J. – Analyse rapide des ciments. *Chim. Anal.*, vol. 50, n° 6, juin 1968, 334-349.

[2] HEIDIN Rune. – Colorimetric methods for rapid analysis of silicate materials. Proceeding n° 8. *Svenska Forskningsinstitutet för cement och betong vid Kungl*, Stockholm, 1947.

[3] HEIDIN Rune. – Kolorimetrische methoden für schnell analysen for silikaten. *B.D.K. Ges.*, 1955, 32, 385-390.

[4] STIGLITZ P., CORNET J. et Collaborateurs. – Nouvelle méthode d'analyse des produits de cimenterie. *Rev. Mat. de Const.*, 1963, n° 576, 271-275.

[5] BURGLEN L., LONGUET P. – Utilisation de la complexométrie dans l'analyse des ciments. *Rev. Mat. de Const.*, 1966, n° 604, 1-17 ; n° 605, 49-64 ; n° 606, 107-114.

[6] Projet de recommandation ISO *(CEMBUREAU, The European Cement Association)*, 1967, 25-48.

[7] *Br. Stand. Institution (B.S.I.).* Doc. 67/26 698, Cements Chemical Tests (Sub. Com. CEB 1/1), nov. 1967.

[8] SAJO I., SIPOS B. — Die Schnellanalyse von zement, klinker mittels der thermometrischen mathode mit direkten prozent anzeige. *Zement. Kalk, Gibs,* 1968, n° 1, 32-37.

[9] CONIL P., Von EUW M., GOURDIN A., HOMMEY R., KEMP N., LE TRUNG THAM, LEGRAND G., LOUVRIER J., MILLET J., VOINOVITCH I.A. — Analyse des ciments par absorption atomique, fluorescence X et spectrographie d'émission. *Méthodes physiques d'analyse* (Revue du G.A.M.S.), vol. 1, janv./mars 1969.

[10] VOINOVITCH I., DEBRAS-GUEDON, LOUVRIER J. — *L'analyse des silicates.* Hermann Edit., Paris 1962.

[11] THIBAUD J. — *Les rayons X.* A. Colin édit., Paris 1948.

[12] GUINIER A. — *Théorie et technique de la radiocristallographie.* Dunod éd., 1956.

[13] WALSH A. — *Spectrochimica Acta,* 7, 108, 1957.

[14] RAMIREZ-MUÑOZ J. — *Atomic Absorption Spectroscopy.* Elsevier publ., 1968.

[15] MERX H., Von EUW M. — Application de la fluorescence X à l'analyse des ciments. Utilisation d'étalons synthétiques. *Journées du CERILH,* 1964.

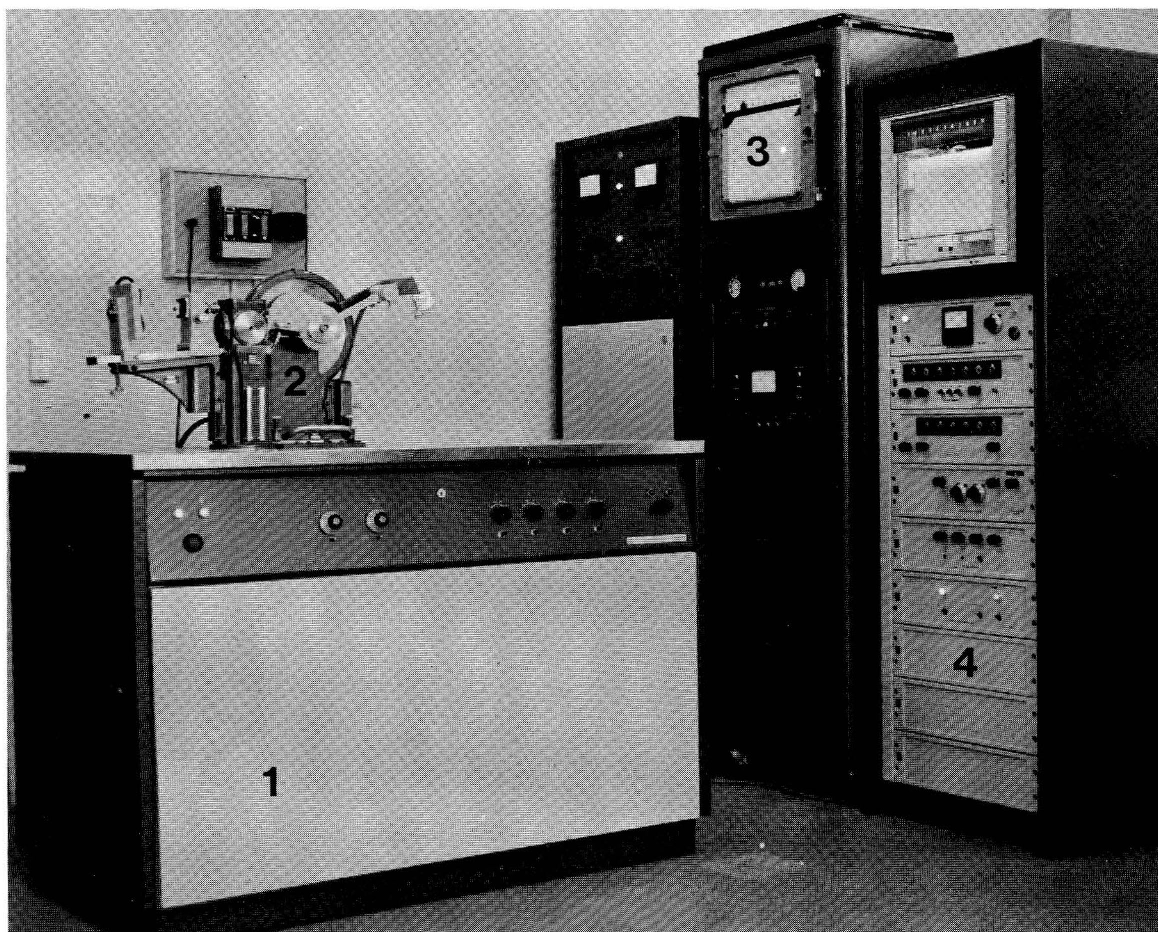
[16] Von EUW M. — L'analyse automatique en cimenterie par spectrométrie X et calculateur associé. *Rev. Mat. de Const.,* n° 624, sept. 1967, 321-326.

Principes de l'utilisation des rayons X

LA diffractométrie des rayons X est une technique de plus en plus utilisée pour l'étude de la composition minéralogique des matériaux qui interviennent en technologie routière.

Dans la première partie de cet exposé, nous rappelons très succinctement les principes de la diffractométrie qualitative et quantitative.

La deuxième partie sera consacrée aux applications et plus particulièrement au dosage de l'aluminate tricalcique dans les ciments, avec ou sans constituants secondaires.



Diffractomètre Philips

1. Générateur
2. Stabilisateur d'alimentation
3. Diffractomètre
4. Baie de comptage et d'enregistrement.

Mme J. MILLET
Chef du Groupe Rayons X
Service Chimie
Laboratoire Central

GÉNÉRALITÉS

Nature et propriétés des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde produits par excitation des couches électroniques profondes de l'atome. La théorie de l'émission des rayons X a été établie par Kossel *(fig. 1)*.

Dès qu'un électron est expulsé d'une couche électronique, il est immédiatement remplacé par un électron provenant d'une orbite plus externe.

Chaque orbite étant caractérisée par un niveau d'énergie déterminé, le passage d'un électron d'une orbite à l'autre se fait avec émission d'énergie sous forme de photon X dont la longueur d'onde associée dépend des niveaux où se fait la transition.

L'émission de la raie Kα correspond à la transition L → K :

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{hc}{W_K - W_L}$$

le départ d'un électron de la couche K donne naissance à l'émission de toute une série de raies constituant le spectre caractéristique de l'atome.

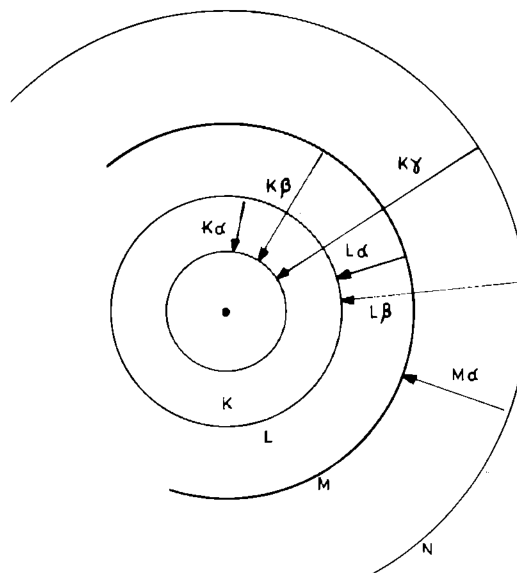


Fig. 1 - Schéma de Kossel.

L'excitation des couches profondes de l'atome peut se faire de deux façons :

- *soit, par bombardement électronique,* il y a arrachement des électrons par effet de choc avec des électrons fortement accélérés. Ce mode d'émission est appelé ÉMISSION DIRECTE.
- *soit, par un rayonnement X de très forte énergie,* ce sont les photons X qui arrachent les électrons aux atomes. Ce mode d'émission est appelé, d'ailleurs improprement : ÉMISSION DE FLUORESCENCE.

Le spectre de raies est le même dans les deux cas. Dans un tube à rayons X, on utilise l'émission directe. Ce tube comprend un filament de tungstène qui, chauffé, émet des électrons. Ceux-ci sont

accélérés par une différence de potentiel de 40 à 50 000 volts et viennent frapper une cible métallique dont la nature dépend du rayonnement désiré (Mo, Cu, Co, Fe, Cr).

Les rayons X sont absorbés par la matière. Le coefficient d'absorption μ d'un élément croît :

1°) en fonction de la longueur d'onde λ du rayonnement X, mais cette croissance n'est pas régulière et présente des discontinuités ;

2°) en fonction du nombre atomique de l'élément, la loi de croissance présente là aussi des discontinuités.

Ces phénomènes d'absorption jouent un rôle très important en diffractométrie comme en spectroscopie.

On emploie des écrans absorbants pour modifier la répartition du rayonnement et, grâce aux discontinuités d'absorption, on dispose de nombreuses possibilités.

Le domaine des longueurs d'onde couramment utilisées en cristallographie est compris entre 0,1 et 10 Å. Ce sont surtout des raies Kα.

Diffraction des rayons X

Les cristaux constituent des réseaux naturels dont les intervalles caractéristiques (intervalles entre plans réticulaires) sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X. En conséquence, les rayons X sont diffractés par les cristaux comme la lumière par les réseaux et donnent des phénomènes d'interférences identiques.

Les conditions de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires parallèles sont données par la loi de Bragg *(fig. 2)*.

Pour qu'il y ait diffraction, il faut que les ondes réfléchies par une famille de plans parallèles, d'intervalles d, soient en phase c'est-à-dire que la différence de chemin entre les rayons passant par A et passant par A' soit égale à un nombre entier de longueur d'onde n λ, on doit donc avoir :

$$n A' + A' m = n \lambda$$

$$n A' = A' m = d \sin \theta$$

$$\boxed{2 d \sin \theta = n \lambda}$$

relation fondamentale, utilisée à la fois en diffractométrie et en spectrométrie.

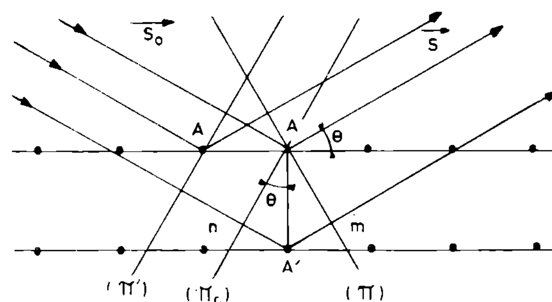


Fig. 2 - Démonstration de la loi de Bragg.

L'intensité des réflexions d'une même famille de plans réticulaires varie avec la constitution de la maille élémentaire, c'est-à-dire avec le nombre, la disposition et la nature des atomes présents. Chaque espèce cristalline donne donc un diagramme de diffraction caractéristique, c'est-à-dire un ensemble de raies de diffraction dont la position et l'intensité correspondent à sa structure.

Méthode des poudres

La technique la plus couramment utilisée est celle de Debye-Scherrer, dite méthode des poudres *(fig. 3)*.

Si on fait tomber un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques sur un échantillon composé de très petits cristaux orientés au hasard, il se trouve, dans l'échantillon, un certain nombre de cristaux dont les plans réticulaires font, avec le rayon incident, un angle qui satisfait la relation de Bragg. Ils donnent alors un rayon diffracté faisant l'angle 2 θ avec le rayon incident.. L'ensemble des rayons diffractés par les plans d'une même famille couvrent la surface d'un cône de révolution ayant pour axe le faisceau incident et de demi-angle au sommet 2 θ.

La méthode consiste à enregistrer, soit par voie photographique, soit à l'aide d'un compteur de particules, pour chaque groupe de rayons diffractés par un plan réticulaire, l'angle θ qui le caractérise. Avec un compteur de particules (compteur proportionnel en général) on obtient directement, sur un diagramme, la position des raies de diffraction et leur intensité.

La longueur d'onde λ est connue (rayonnement Kα du cuivre ou du cobalt) ; la lecture des angles de diffraction permet de calculer les distances réticulaires des différentes phases *(fig. 4)*.

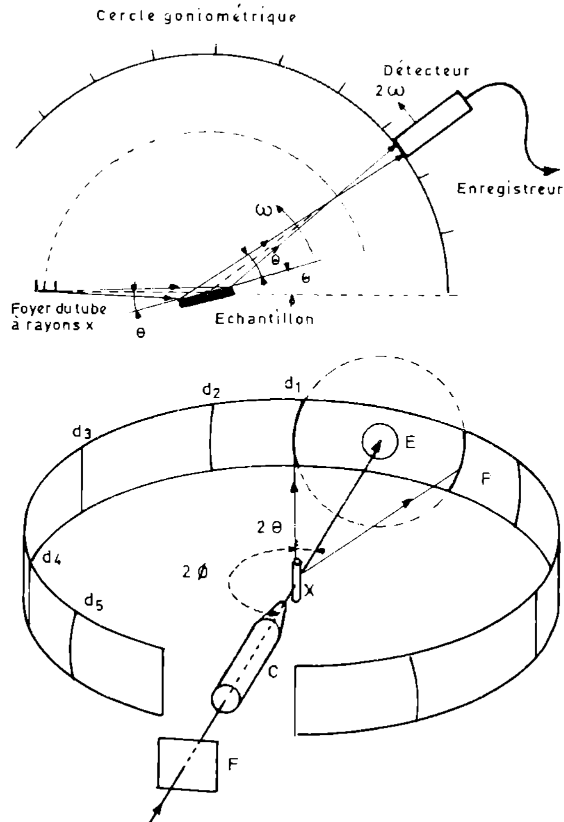


Fig. 3 - Méthode des poudres (Debye Scherrer).

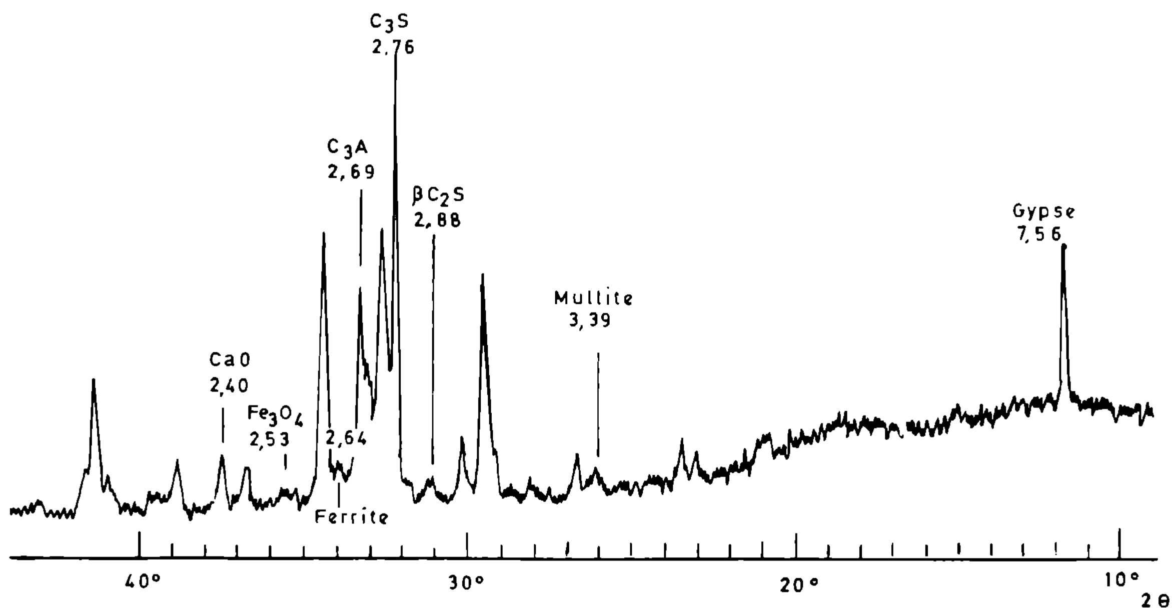


Fig. 4 - Diagramme de ciment - diffractomètre.

Analyse qualitative

La méthode Debye-Scherrer est une méthode très générale.

Appliquée à une substance cristalline pure elle permet de déterminer le réseau cristallin, de calculer les dimensions de la maille élémentaire et de mettre, éventuellement, en évidence les formes allotropiques et la présence de solutions solides.

Dans le cas des mélanges, elle permet d'identifier les constituants cristallisés : les diagrammes spécifiques des diverses phases apparaissent côte à côte et le travail consiste à séparer chaque diagramme individuel de l'ensemble.

Ce travail est facilité par l'existence d'un fichier publié par « The American Society for testing materials » (A.S.T.M.) qui groupe environ 10 000 substances cristallines minérales et organiques.

Ce fichier donne pour chaque substance répertoriée la liste des raies de diffraction et leur intensité relative : la raie la plus importante ayant une intensité arbitrairement fixée à 100 – l'intensité des autres raies est calculée par rapport à celle-ci.

En principe, la connaissance des distances d_{hkl} et de l'intensité des raies devrait permettre l'identification rapide des minéraux présents dans un échantillon. Ceci est vrai dans de nombreux cas, notamment pour les clinkers, pour les ciments *(fig. 4)* où le petit nombre de constituants permet de mettre rapidement en évidence la présence d'additions telles que le gypse, l'anhydrite, les cendres volantes, les laitiers quand ils sont cristallisés. On « décèle » également assez facilement l'aluminium-métal dans les coulis d'injection pour gaines de précontrainte, le sel de Candlot ou ettringite (6 $CaO,Al_2O_3,3 SO_3,31 H_2O$) dans les bétons corrodés par les sulfates. Il y a cependant des difficultés, dues :

1°) au fait qu'il peut y avoir des coïncidences de raies ainsi, dans les ciments, la plupart des raies de la bélite β C_2S coïcident avec celles de l'alite, C_3S. La seule raie libre de la bélite est une raie faible à 2,88 Å qui n'apparaîtra que lorsqu'il y aura beaucoup de C_2S ;

2°) certains corps sont très mal cristallisés. Dans ce cas, les raies de diffraction s'élargissent, deviennent floues et finissent par disparaître. C'est ainsi que les produits d'hydratation des ciments, notamment la tobermorite, sont difficiles à mettre en évidence par cette méthode, surtout dans les premiers temps de l'hydratation ;

3°) lorsqu'une espèce minérale est présente dans l'échantillon en faible quantité, seules les raies les plus intenses apparaissent sur le diagramme – quelquefois elles n'apparaissent pas en nombre suffisant pour permettre l'identification de l'espèce – elles peuvent être également masquées par les raies des autres minéraux et demeurer insoupçonnées.

Malgré ces difficultés, la diffractométrie des rayons X est la méthode la plus largement utilisée pour l'identification des espèces cristallines présentes dans un échantillon – et pour l'étude de leurs caractéristiques cristallines –. Cette méthode est non destructive et demande peu de matière (à peine 1 g). Elle permet également des déterminations quantitatives.

Analyse quantitative

Klug et Alexander ont montré que, pour un minéral déterminé, l'intensité I_1 d'une raie de diffraction de ce minéral est liée à sa concentration x_1 dans un mélange par la relation :

$$I_1 = \frac{K_1 x_1}{\rho_1 (x_1 \mu_1 + (1 - x_1) \mu_M)} \qquad (1)$$

ρ_1 masse volumique du minéral à doser,
μ_1 coefficient massique d'absorption de ce minéral,
μ_M coefficient massique d'absorption du mélange (déduction faite de μ_1),
K_1 constante qui dépend des conditions expérimentales,

ce qui peut s'écrire encore :

$$I_1 = \frac{K_1 x_1}{\rho_1 \mu_T} \qquad (2)$$

$$\mu_T = x_1\,\mu_1 + x_2\,\mu_2 + x_3\,\mu_3 \ldots + x_n\,\mu_n$$

$$1 = x_1 + x_2 + x_2 \ldots + x_n$$

Pour un autre minéral, l'étalon interne par exemple, on aurait de même :

$$I_2 = \frac{K_2\,x_2}{\rho_2\,\mu_T} \qquad (3)$$

en combinant les équations (2) et (3) il vient :

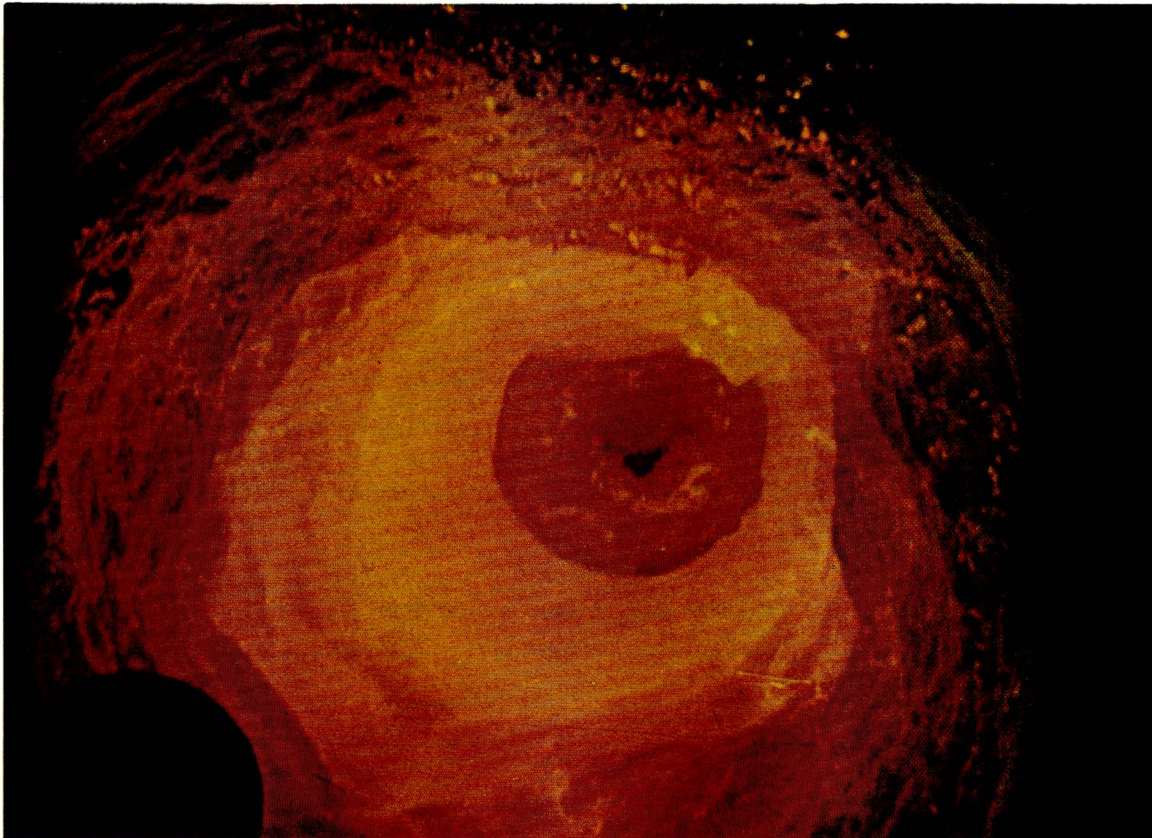
$$\frac{I_1}{I_2} = K\,\frac{x_1}{x_2}$$

équation fondamentale de la méthode de l'étalon interne.

La méthode consiste donc à comparer l'intensité d'une raie du minéral à doser à celle de la raie choisie d'un étalon introduit en quantité connue dans l'échantillon et à tracer la courbe des variations du facteur analytique : $\frac{\text{I minéral}}{\text{I étalon}}$ en fonction de la concentration de ce minéral pour des échantillons de concentrations connues.

Sur les diagrammes enregistrés et pour des conditions expérimentales déterminées, l'intensité d'une raie de diffraction est directement proportionnelle à sa surface *(fig. 4)*.

La méthode de l'étalon interne est l'une des plus sûres que l'on connaisse et elle est d'un emploi quasi général. M. Von Euw [1] a été le premier à l'appliquer à l'analyse quantitative des ciments.



Zone de cuisson d'un four à ciment.

Étude et dosage de l'aluminate tricalcique (C_3A) dans les ciments

L'aluminate tricalcique (C_3A) est un constituant important des ciments portlands, non par sa teneur qui est généralement inférieure à 15 %, mais par son rôle. C'est de lui, en effet, que dépendent la cinétique de prise du liant et la résistance à la corrosion par les eaux agressives. Donc, d'un double point de vue, celui du contrôle et celui de l'étude des propriétés des bétons, il est important de savoir effectuer son dosage direct.

Une courbe d'étalonnage a donc été établie à partir d'une série de mélanges contenant des quantités connues de C_3A synthétique. L'établissement de cette courbe ne pose pas de problème particulier.

Courbe de dosage du C_3A dans les ciments *(fig. 5)*.

Nous avons travaillé avec le rayonnement du cobalt qui permet une meilleure séparation des raies d'analyse et évite la fluorescence du fer — nous avons appliqué la méthode de l'étalon interne, avec l'oxyde de zinc (ZnO) comme étalon.

Le domaine de concentration étudié s'étend entre 1 et 16 % de C_3A — et couvre pratiquement la totalité des concentrations rencontrées dans les ciments.

L'intensité de la raie de diffraction du C_3A à 2,700 Å, la seule qui puisse être exploitée, croît régulièrement en fonction de la teneur en aluminate et on observe une bonne corrélation entre le rapport analytique :

$$Y = \frac{I_{C_3A\ 2,70}}{I_{ZnO\ 2,48}}$$ et la teneur en C_3A.

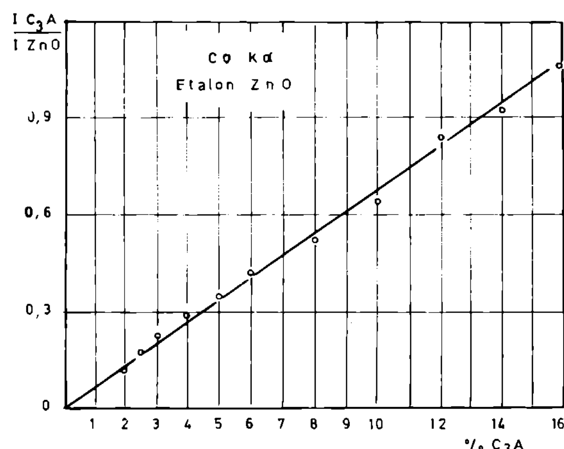


Fig. 5 - Courbe de dosage du C_3A dans les ciments.

Pour chaque teneur, nous avons préparé 2 mélanges, sur chaque mélange nous avons fait 3 prélèvements et chaque prélèvement a été analysé 2 fois — ce qui fait 12 mesures par teneur — la reproductibilité des mesures est bonne.

La méthode a été appliquée aux clinkers et aux ciments portlands. C'est alors que nous avons observé une grande divergence entre les teneurs en C_3A déterminées par la formule de Bogue et les teneurs trouvées expérimentalement par diffractométrie quantitative *(tableau 1)*.

Tableau 1

Dosage du C_3A dans les ciments

Ciment	C_3A_{Bogue}	$C_3A_{Diffraction\ X}$	$\frac{C_3A \text{ cristallisé}}{C_3A \text{ potentiel}}$
CPA n° 1	7,47	3,3	0,44
n° 2	9,98	3,8	0,38
n° 3	14,28	6,8	0,46
n° 4	15,50	7,9	0,50
n° 5	10,31	4,6	0,44

Ces divergences s'expliquent. D'une part la diffraction des rayons X ne permet de doser que l'aluminate tricalcique cristallisé et libre et ne tient compte ni du C_3A microcristallin ou amorphe, ni du C_3A engagé dans l'alite sous forme de solution solide.

Par ailleurs, l'aluminate tricalcique des clinkers est différent de l'aluminate synthétique, ce dernier est pur, bien cristallisé – celui des clinkers est en réalité une solution solide. Différents auteurs, P. Tarte [2], E. Moore [3] notamment, ont montré que certains constituants du clinker peuvent se substituer partiellement soit au calcium, soit à l'aluminium.

La substitution de l'aluminium par le fer et la silice modifie à la fois la position des raies (dilatation ou contraction de la maille élémentaire), leur profil et leur intensité et diminue la précision des dosages. De ce fait il est difficile d'espérer une précision meilleure que ± 10 % de la teneur relative, surtout pour les faibles pourcentages en aluminate (inférieurs à 3 %).

La substitution du calcium par les alcalis est beaucoup plus gênante. Quand le pourcentage en Na_2O atteint 3 %, le réseau cubique devient orthorhombique ; on observe le dédoublement de la raie à 2,700 Å, et la courbe de dosage établie précédemment n'est plus valable. Heureusement, ces substitutions semblent moins fréquentes que les premières.

Les imperfections de la diffractométrie des rayons X existent mais cette méthode est la seule qui permette actuellement de doser C_3A cristallisé dans un ciment. D'autre part, il n'est pas certain que la formule de Bogue traduise complètement la réalité, en outre elle n'est pas applicable dans le cas des ciments composés. Par conséquent, sans négliger les relations qui existent peut-être entre le taux de C_3A cristallisé et libre et les propriétés des clinkers et des ciments, les variations de la réactivité en fonction de la nature et de la quantité des impuretés du C_3A, nous avons essayé de tourner la difficulté en transformant l'aluminate tricalcique en aluminate $C_{12}A_7$ par chauffage en présence d'un catalyseur (Eitel [4], B. Courtault [5]) et en dosant $C_{12}A_7$ par diffractométrie quantitative. A priori il semble facile de contrôler le degré de cristallisation de l'aluminate $C_{12}A_7$ en agissant sur la température et la durée du chauffage. Les essais sont en cours et ont donné jusqu'à présent des résultats encourageants, il est cependant encore trop tôt pour faire état des résultats obtenus.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Von Euw M. – Analyse quantitative des clinkers de ciment Portland par Rayons X. *Silicates industriels*, déc. 1958.

[2] Tarte P. – Recherches structurales sur les constituants des ciments. *Silicates industriels*, nov. 1968.

[3] Moore A.E. – Tricalcium Aluminate and related phases. *Silicates industriels*, mars 1967.

[4] Eitel W. – *Zement.* 1941, 30, 17.

[5] Courtault B. – Étude des réactions à l'état solide jusqu'à 1 600° C au moyen de l'analyse thermique différentielle. *C.E.R.I.L.H., Publication technique*, n° 140.

Application de la fluorescence X à l'automatisation des cimenteries

L'INDUSTRIALISATION de la confection et de la mise en œuvre des bétons, que ce soit sur les grands chantiers, dans les usines de préfabrication ou dans les centrales, conduit les utilisateurs de ciments à exiger de leurs fournisseurs une plus grande régularité de la qualité, c'est-à-dire à réduire la dispersion des caractéristiques des produits qui leur sont livrés.

La qualité d'un ciment dépend essentiellement de sa composition, de son histoire thermique – cuisson et refroidissement – et de sa finesse, mais il faut bien comprendre que la régularité de la composition des mélanges avant cuisson conditionne l'ensemble de la fabrication. C'est pourquoi les besoins affirmés de la clientèle rejoignent les préoccupations des fabricants, notamment la marche optimale des fours et l'aptitude des clinkers au broyage.

Pour élaborer ses produits, la cimenterie consomme des matériaux de carrière dont la composition, résultant des phénomènes géologiques, ne peut être que localement régulière. Il existe des cimenteries qui ont été judicieusement implantées sur des gisements homogènes mais, pour beaucoup d'autres dont les réserves tendent à s'épuiser, ou qui ont été construites sur des sites pour lesquels l'homogénéité des terrains n'a pas été considérée comme un impératif majeur, on se trouve journellement confronté à de grandes difficultés.

Deux conceptions de la cimenterie moderne visent à résoudre le problème de la régularité de composition chimique, c'est-à-dire en définitive de la régularité de la qualité :

- le procédé déjà connu de la préhomogénéisation qui consiste à recréer une carrière artificielle où les variations de composition sont très atténuées,
- le procédé très récent du mélange automatique des matières premières, qui s'apparente plus à l'industrie chimique qu'à la cimenterie traditionnelle.

C'est cette seconde conception que je voudrais essayer d'exposer aujourd'hui.

Le gros obstacle rencontré dans l'automatisation des cimenteries est la mise au point d'une analyse continue des mélanges crus.

Il y a une dizaine d'années, la composition chimique d'une marne ou d'une pâte à ciment ne pouvait pas être connue en moins de 24 heures, il n'était donc pas possible d'utiliser l'analyse pour régler la fabrication de la pâte. La coutume était, selon les usines, de se contenter du titre en calcaire ou du dosage en argile, méthodes de contrôle succinctes exigeant un délai d'une demi-heure environ. L'analyse plus complète donnant les teneurs des différents éléments principaux, c'est-à-dire la silice, l'alumine, l'oxyde de fer et la chaux, permettait de temps en temps de faire le point des modules caractéristiques de la pâte, et l'on en déduisait des corrections approximatives par des ajouts de sable siliceux, de bauxite ou de cendre de pyrite.

Il est bien évident que, dans ces conditions, la composition chimique des mélanges ne pouvait pas être très régulière.

M. VON EUW
Directeur
à la Société des Ciments Français

A l'époque où les fours ne produisaient que quelques centaines de tonnes de clinker par jour, l'extraction des matières premières portait sur des tonnages relativement modestes. Dans nos usines modernes, dont la production de clinker atteint et dépasse même 2 000 tonnes/jour la carrière doit fournir, par journée de travail, au moins 5 000 tonnes de matière brute.

On peut admettre que, depuis vingt ans, l'extraction en carrière a été multipliée par dix ; il en résulte que le front se déplace à une telle rapidité que l'on peut enregistrer, d'un jour à l'autre, des changements de composition rendant insuffisant le contrôle du titre en calcaire ou en argile.

Avec le développement du procédé par voie sèche, nous avions été amenés à modifier le principe même du réglage de composition des mélanges : au lieu de préparer des silos et de corriger la totalité de la matière crue ainsi stockée comme on le fait encore en voie humide, on prélève des échantillons toutes les vingt minutes à la sortie des broyeurs à cru. Sur ces échantillons, on titre le calcaire en 5 mn à l'aide d'un calcimètre ; puis, avec une machine à calculer enregistreuse, on suit le titre au moyen du silo en cours de remplissage et on corrige l'alimentation du broyeur dès que les résultats obtenus s'écartent de la valeur moyenne recherchée. La correction est faite, soit directement par le technicien du laboratoire qui commande, à l'aide d'un pupitre, la vitesse des distributeurs alimentant le broyeur, soit indirectement par des ordres passés par haut-parleur à l'atelier de mouture *(fig. 1)*.

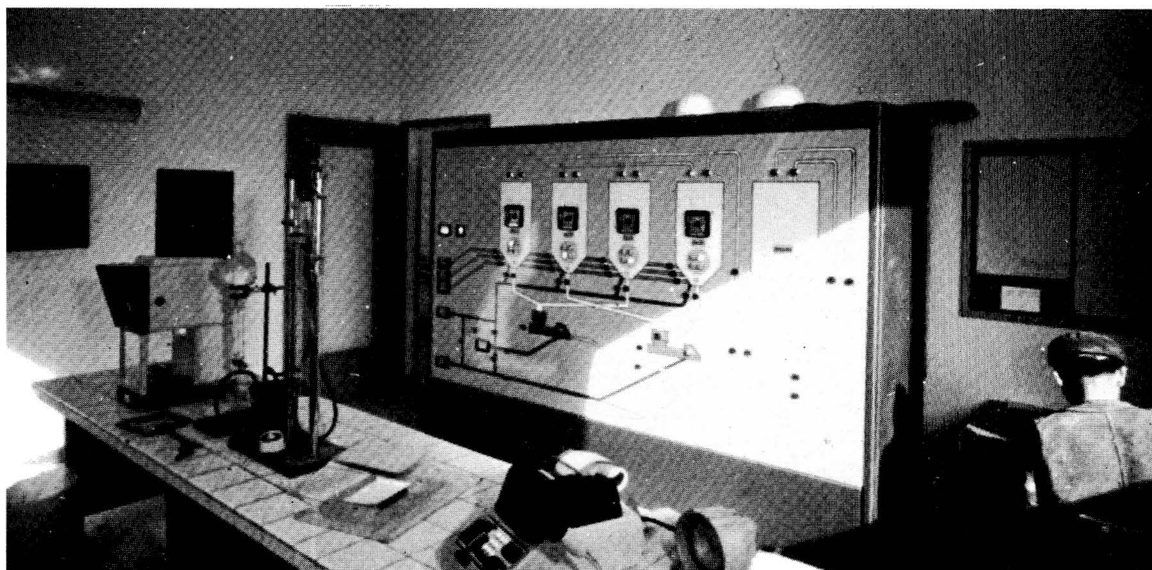


Fig. 1 - Laboratoire de contrôle des crus par calcimétrie.

Le module silicique de chaque silo est contrôlé et l'on en tient compte statistiquement pour fixer la proportion de fondant à l'entrée des broyeurs à cru. Le module silicique est obtenu en 2 heures 1/2 environ, en faisant appel à la clinkérisation dans l'oxygène et au dosage des éléments principaux par complexométrie (méthode CERILH). Il y a là un progrès sensible, mais nettement insuffisant pour résoudre le problème de l'automatisation de la fabrication.

L'automatisation des cimenteries était considérée par beaucoup, dans un passé récent, comme une vue de l'esprit ; elle est maintenant réalisée, ou sur le point de l'être, par de nombreuses sociétés — 28 usines dans le monde — mais il faut bien être persuadé que cette transformation essentielle de la conception des cimenteries ne peut réussir que si la préparation automatique des mélanges crus est parfaitement au point.

Il fallait d'abord faire appel à des méthodes physiques d'analyses et il s'est avéré qu'actuellement, seule la spectrométrie des rayons X peut résoudre le problème. Depuis cinq ans déjà, nous avons l'expérience de cette méthode d'analyse au Laboratoire Central de la Société des Ciments Français. Le matériel utilisé et la technique que nous avons mise au point en collaboration avec le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées nous permettent de contrôler la composition de produits d'origines les plus diverses à une cadence telle que, pour effectuer le même travail, il faudrait une quarantaine de personnes utilisant les méthodes chimiques classiques.

M. Voïnovitch et Mme Millet vous ont exposé le mode opératoire et les résultats de notre méthode, je n'ai donc pas à y revenir, mais il me semble utile de préciser certains points pour bien comprendre ce que représente la mise en service d'une installation automatisée.

Chacun des éléments à doser se caractérise par l'émission d'un rayonnement X qui lui est propre ; mais ce rayonnement peut être perturbé, notamment par l'état cristallin des matériaux en présence et par l'absorption due aux autres éléments entrant dans la composition du mélange. Nous avons éliminé ces causes d'erreurs :

— en amenant les échantillons à l'état vitreux par fusion avec le tétraborate de lithium,

— en incorporant aux mélanges avant fusion un oxyde très dense, l'oxyde de Lanthane, qui joue le rôle de volant d'absorption.

La méthode d'analyse par fluorescence X a été adoptée par plusieurs sociétés cimentières en France et à l'étranger : j'ai eu l'occasion par exemple de la voir en exploitation à Madrid et à Aalborg. Elle permet d'obtenir, en quelques minutes, l'analyse des produits à contrôler donc de réagir rapidement sur les conditions de leur fabrication.

Cependant, la préparation des échantillons à l'état vitreux (dénommés « perles ») est une difficulté si la spectrométrie de rayons X est destinée à régler automatiquement la composition des crus. Il existe bien un appareil très récent pour la préparation automatique des perles ; je l'ai vu en démonstration dans les laboratoires de la firme Philips, mais j'ignore s'il a été mis en service dans une cimenterie.

Bien que, dans les premières années de mes études sur l'utilisation de la spectrométrie X, j'aie porté un avis défavorable sur l'analyse directe des poudres, je suis maintenant persuadé que, moyennant un mode opératoire adapté et bien défini, cette technique permet facilement de passer au stade de l'automatisation.

A la suite de nombreux essais sur des échantillons d'argiles, de marnes, de calcaires et de mélanges crus provenant de plusieurs cimenteries de notre Société, nous avons vérifié que, si la finesse de ces produits est inférieure à 20 microns, la précision des dosages des principaux éléments est suffisante, à la condition essentielle de faire appel à des formules de correction pour tenir compte de ce que l'on nomme « effet inter-éléments » c'est-à-dire l'absorption réciproque du rayonnement caractéristique d'un élément par un autre élément en présence.

L'analyse sur poudre, en vue de l'automatisation, exige donc comme accessoires indispensables du spectromètre, un microbroyeur et un calculateur électronique.

Nous avons maintenant une expérience suffisante de ces appareils pour réaliser une ligne de fabrication par mélange automatique des matières premières. C'est ce que nous avons en cours de construction à l'usine d'Airvault (Deux-Sèvres) et en cours d'étude à l'usine de Guerville (Yvelines).

L'organigramme de la fabrication automatique des crus apparaît sur la *figure 2*.

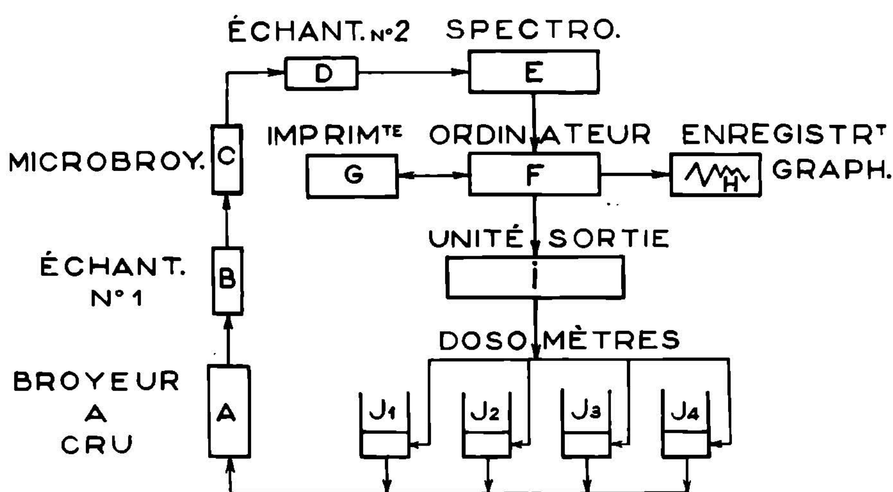


Fig. 2 - Organigramme de la fabrication automatique des crus.

Les conditions de traitement de l'échantillon soumis aux rayons X peuvent être différentes selon l'appareillage choisi :

- Aux U.S.A. par exemple, depuis plusieurs années, General Electric propose à ses clients un spectromètre où le produit à analyser passe en continu sous le faisceau de rayons X primaires ; plusieurs exemplaires de cet appareil sont en service actuellement, en France ou dans d'autres pays d'Europe.
- Philips et Siemens construisent des spectromètres alimentés en poudre pastillée automatiquement par une presse Herzog, de fabrication allemande *(fig. 3 et 3 bis).*

C'est ce dispositif que nous avons adopté à la suite de très nombreux essais.

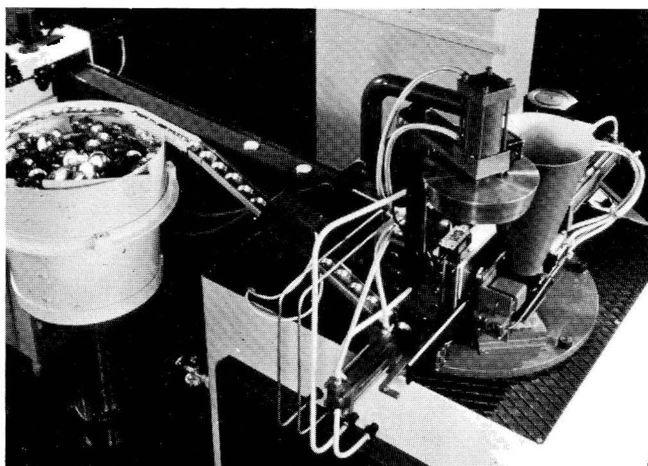


Fig. 3 - Pastillage automatique des échantillons.

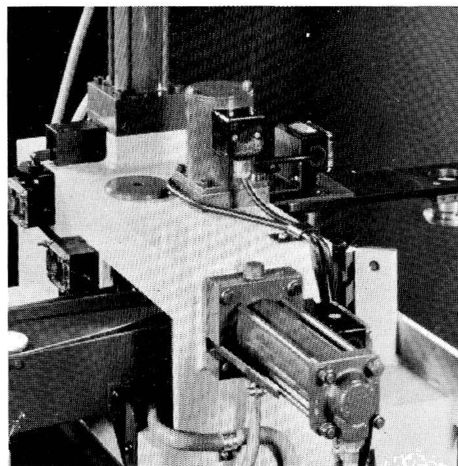


Fig. 3 bis - Alimentation automatique du spectromètre.

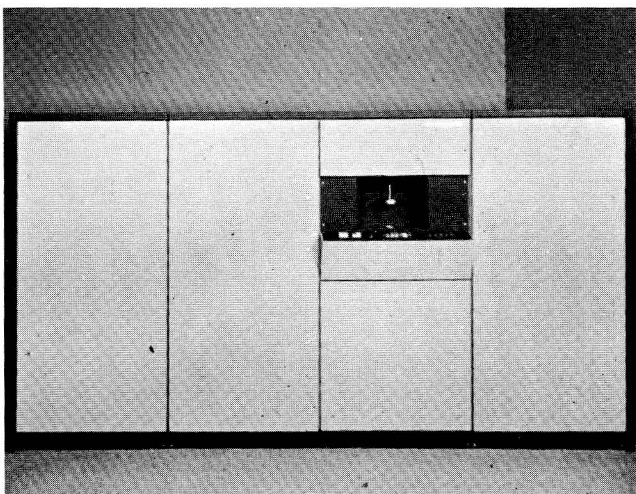


Fig. 4 - Spectromètre Philips PW 1250.

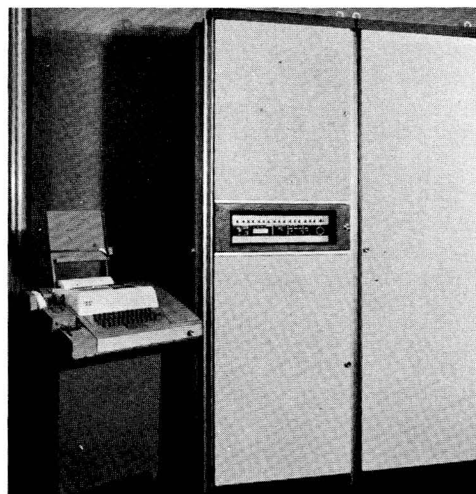


Fig. 5 - Ordinateur Philips P 9201.

Actuellement, certaines sociétés cimentières réalisent le mélange automatique du calcaire et de l'argile en contrôlant uniquement la teneur en CaO ; à notre connaissance, la ligne de fabrication n'est pas entièrement automatisée car les résultats du spectromètre sont interprétés par un opérateur qui commande la distribution des matières premières ; mais l'intérêt du système est réduit car la régularité de la composition n'est pas assurée, les teneurs en SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 n'étant pas suivies.

Il semble qu'une seule usine ait la maîtrise du procédé de mélange automatique garantissant les teneurs des 4 constituants essentiels des crus de cimenterie ; c'est l'usine de Lixhe du groupe belge C B R dont le Directeur du Département Installations Nouvelles, M. Noirfalise, a fait un compte rendu remarquable au cours du séminaire sur l'automatisation dans les industries des chaux et ciments à Bruxelles, en septembre 1968.

C'est en nous inspirant des principes retenus à l'usine belge de Lixhe que nous avons procédé, avec la Société Philips Industrie, à l'analyse fonctionnelle des opérations associant le spectromètre, l'ordinateur et la commande analogique des dosomètres alimentant le broyeur à cru.

Il serait trop long de vous exposer ici en détail l'organigramme permettant l'établissement du programme qui sera introduit dans l'ordinateur chargé de régler la fabrication dans nos usines. Je ne peux que vous en donner les idées directrices :

- introduction dans l'ordinateur de l'analyse désirée du mélange cru ; soit Y_D les teneurs désirées en SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO,
- introduction de la valeur du débit du broyeur,
- introduction de l'analyse représentative des matières premières, par exemple du calcaire, de l'argile, de la bauxite, de la pyrite,
- constitution par l'ordinateur d'une matrice (A) avec les teneurs des 4 éléments essentiels des matières premières,
- calcul des proportions de débit (x) à l'aide des 4 équations à 4 inconnues, puis calcul des débits,
- commande des dosomètres,
- lecture des analyses des échantillons sortant du broyeur ; soit (Y_K) les teneurs obtenues en SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO,

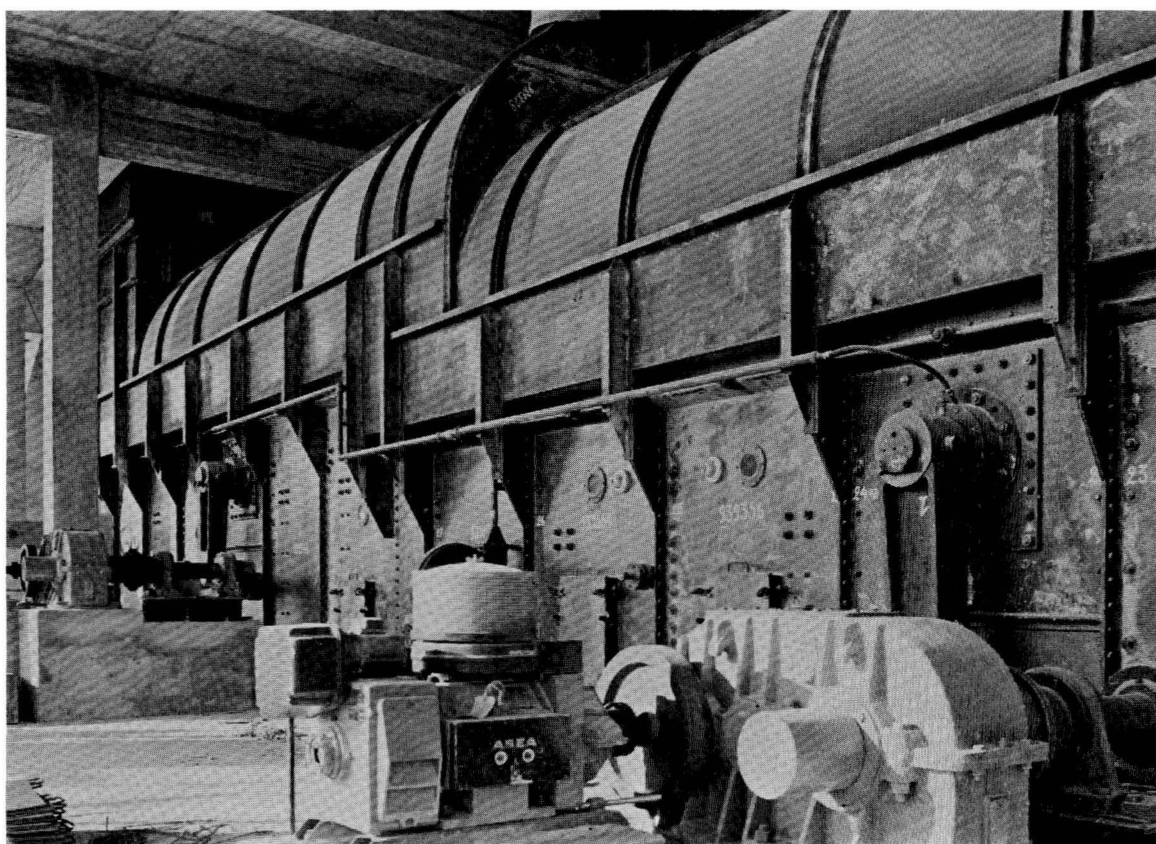
– calcul de la moyenne, dite à long terme, à partir du début du remplissage du silo, soit (Y_M) les teneurs moyennes,

– calcul de l'écart à long terme $(Y_D) - (Y_M)$,

suivent alors une série d'interventions pour corriger les écarts.

Les *figures 4 et 5* vous montrent le spectromètre PW 1250 et l'ordinateur P 9201 que nous avons en cours de montage pour réaliser, dans quelques mois, une ligne de fabrication de cru entièrement automatisée.

Je dois enfin préciser que, pour visualiser le travail du spectromètre de rayons X et de l'ordinateur, d'une part les analyses des mélanges et les débits des matières premières seront imprimés sur machine télétype, d'autre part, les modules caractéristiques du cru fabriqué (module silicique, module alumino-ferrique, saturation en chaux) seront enregistrés graphiquement sur le tableau de la salle de commande centralisée de l'usine.



Refroidisseur à clinker.

La microsonde de Castaing

LA microscopie optique ou photonique permet l'observation de la matière jusqu'à des dimensions voisines du micron. L'emploi de cette technique contribue à l'analyse de phase et nous avons traité de son application à l'industrie des liants hydrauliques dans la publication technique du CERILH n° 180.

L'optique électronique peut faire converger un faisceau d'électrons sur un élément de surface dont la dimension est aussi de l'ordre du micron.

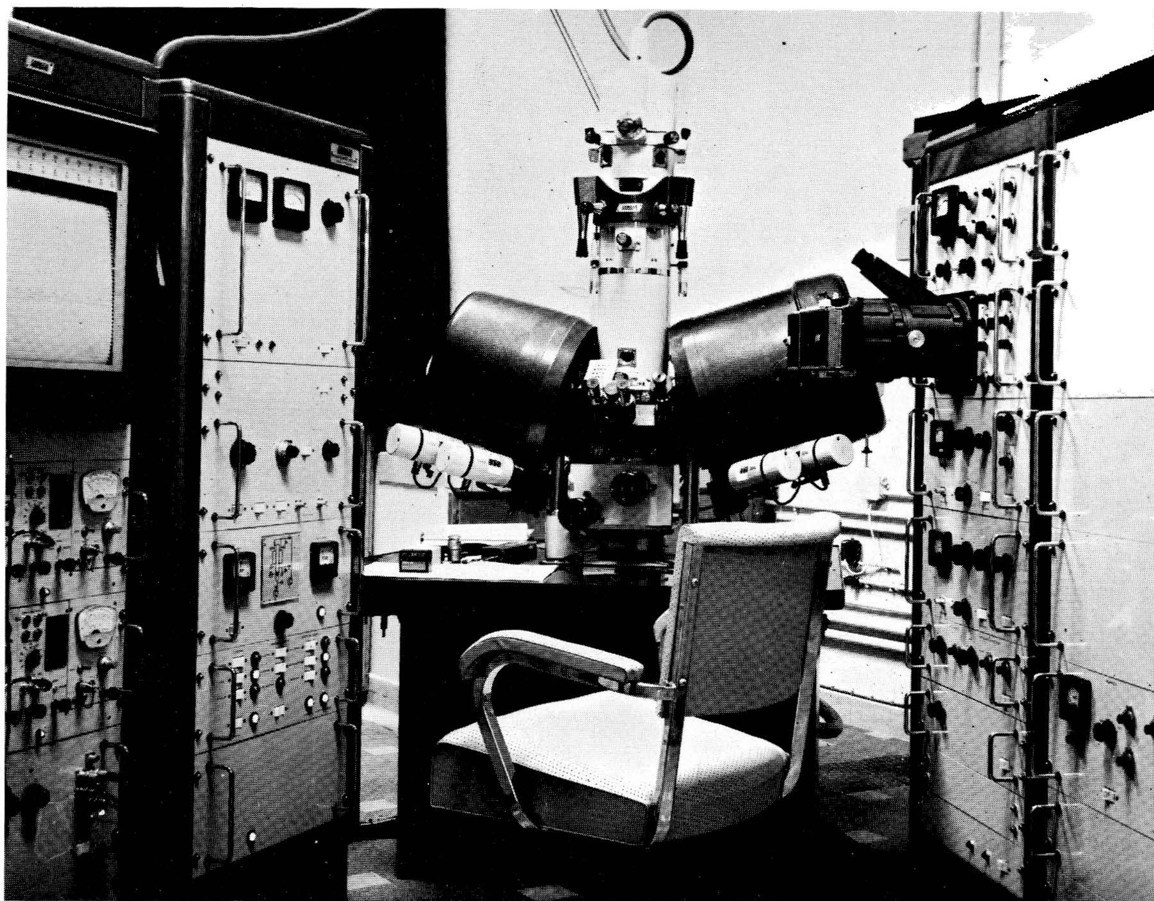


Fig. 1 - Vue de la microsonde.

P. TERRIER
Chef du Service physique
C.E.R.I.L.H.

Un certain nombre de phénomènes traduisent l'interaction entre le faisceau d'électrons et la matière : une partie des électrons est rétrodiffusée et une partie qui est absorbée engendre la production de rayons X ; cela s'accompagne d'une émission d'électrons secondaires et d'une luminescence. Ce sont surtout les rayons X qui nous intéressent. A leur égard, comme l'a fait remarquer Castaing, nous refaisons en quelque sorte l'expérience de Moseley : il avait placé des surfaces métalliques bien connues sur un chariot et les amenait l'une après l'autre en face du faisceau d'électrons. En mesurant la longueur d'onde des rayons X produits, il a établi la loi qui porte son nom et qui indique que la longueur d'onde varie comme l'inverse du carré du nombre atomique de la cible qui émet le rayonnement.

En ce qui nous concerne nous mesurons la longueur d'onde du rayonnement, ce qui nous permet de déduire la nature de la cible ; nous le faisons surtout pour une cible très petite, de quelques microns cube, qu'il faut examiner avec un microscope.

L'analyse du rayonnement X est obtenue au moyen d'un *spectromètre* qui comprend un cristal analyseur associé à un compteur.

La conjugaison en un seul des trois appareils (microscope, optique électronique et spectromètre) fut le résultat des travaux de Castaing et constitue le microanalyseur à sonde électronique [1] *(fig. 1)*.

Différents modes d'analyse sont possibles :

– en déplaçant le cristal et le compteur du spectromètre, nous effectuons *l'analyse qualitative*, c'est-à-dire l'identification des éléments présents au point d'impact du faisceau d'électrons,

– en déplaçant l'échantillon pendant l'analyse tandis que le spectromètre est calé sur une position correspondant à un élément, nous obtenons une *traversée* qui représente la variation de composition de l'élément le long de la ligne concernée.

Une surface carrée de cent microns de côté, par exemple, peut être explorée point par point par le faisceau d'électrons, en faisant subir une translation à l'éprouvette, dans la direction perpendiculaire à celle suivant laquelle s'effectue le balayage électronique. On obtient ainsi un relevé (« scanning ») de la surface explorée. Chaque point émet les rayonnements X qui représentent sa composition de telle sorte qu'on obtient successivement sur un oscilloscope les images de la surface exprimées en Ca, Si, Al, Fe, K, etc. *(fig. 2)*.

Enfin le *dosage* des éléments s'effectue par comparaison de l'intensité du même rayonnement produit, soit par l'échantillon, soit par un témoin, homogène et calibré, placé dans la même géométrie et soumis au même bombardement électronique. Le dosage est relatif à une prise d'essai de 10^{-11} ou 10^{-12} g, c'est là l'originalité essentielle de la méthode.

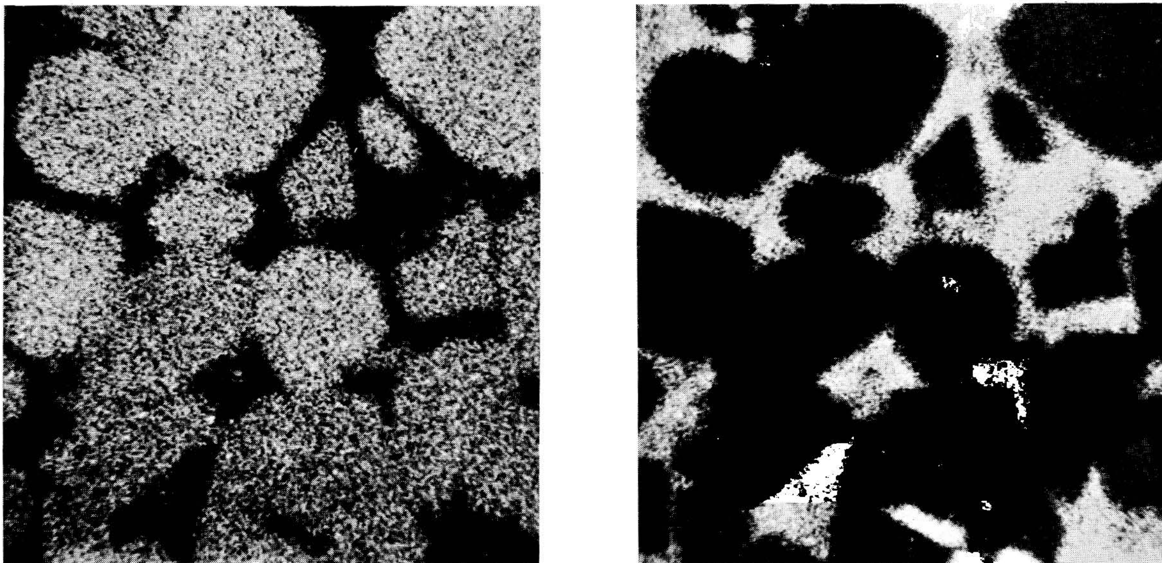


Fig. 2 - Scannings montrant la distribution du silicium (à gauche) et de l'aluminium (à droite) dans un clinker. Chaque élément est figuré en blanc.

En 1962, Philibert et Weinryb [2] furent les premiers à examiner du clinker par cette technique. Il s'agissait d'un clinker de ciment alumineux synthétique préparé au laboratoire des Ciments Lafarge et pour lequel cinq images de distribution pour Al, Si, Ca, Ti et Fe furent présentées avec la vue optique correspondante.

Dans son livre sur la Chimie des Ciments, Taylor a confié à Midgley [3] la rédaction du chapitre sur la formation et la composition des phases du clinker. Midgley a fait, ainsi que Wright, quelques essais préliminaires desquels sont extraites des photographies relatives à un clinker. De tels essais avaient été aussi entrepris en France non seulement pour le clinker mais pour la pâte de ciment [4], [5]. On savait faire des images, il restait à faire des dosages. En 1965 furent publiées quelques analyses de clinker en Angleterre et au Japon. Fletcher, Midgley et Moore [7] effectuant l'étude radiocristallographique de la phase 3 CaO,Al_2O_3 du clinker à différents taux de substitution du sodium au calcium firent appel à la microsonde pour établir le bilan du calcium et de l'aluminium.

A cette occasion ils préparèrent un témoin de composition proche de celle des échantillons de telle façon que les corrections d'absorption et de fluorescence étaient inutiles ; de même Yamaguchi, Uchikawa et Takagi [8] publient les dosages de Fe_2O_3 et Al_2O_3 dans l'alite et la bélite obtenus avec des verres synthétiques utilisés comme étalons. Miss Moore a publié [6] des images X pour Ca, Si, Al, Fe et Mg dans un clinker avec une image par électron rétrodiffusé et la vue optique. Elle a dosé Mg dans les minéraux en utilisant un témoin d'olivine. En France, la même année, Terrier [9] puis Terrier et Capitant [10] ont montré des applications de microsonde à l'analyse du clinker et des pâtes de ciment.

L'année suivante Amicarelli, Sersale et Rebuffat [11] à l'Institut de Chimie Appliquée de l'Université de Bari à Naples utilisèrent une sonde CAMECA et présentèrent, pour l'alite, la bélite et la phase interstitielle, les images X et mesurèrent des teneurs d'environ 0,7 % de K_2O dans la bélite et 1 % dans la célite. Ils indiquèrent que la faible dimension et la structure enchevêtrée des cristaux représentaient une limitation de la méthode. La phase ferritique était analysée par Yamaguchi et collaborateurs qui trouvèrent des compositions intermédiaires entre C_4AF et C_6AF_2. D'autres travaux japonais [13] [14] paraîtront en langue anglaise.

Terrier et Moreau [15] ont étudié les hydrates formés dans les pâtes de ciment et montré, d'autre part, l'hétérogénéité microscopique des cendres volantes *(fig. 3)*. Peterson [16] a fait quelques dosages pour Al, Mg et K dans l'alite, la bélite et la phase interstitielle.

Lorsque la phase à analyser renferme une autre phase en inclusions microscopiques, l'ensemble des valeurs du comptage pour un élément mesuré dans la phase à analyser comprend la superposition d'une population normale de valeurs dont la moyenne correspond à la valeur cherchée et d'une population parasite de valeurs qui peuvent être décelées et éliminées en traçant le diagramme de Henry des fréquences. C'est ce qu'a montré Mme Jeanne [17] des Ciments Lafarge qui, appliquant ce mode de dépouillement aux analyses relatives au ciment alumineux [18], a trouvé que la teneur en Fe_2O_3 de l'aluminate monocalcique était en rapport avec la teneur en Fe_2O_3 globale du clinker.

Fig. 3 - Diagramme montrant l'hétérogénéité de composition des cendres volantes analysées grain par grain.

En ce qui concerne les pâtes de ciment, nous avons montré que la limite primitive des grains de silicate évoluait sans disparaître en séparant les hydrates topochimiques des hydrates interstitiels. De tels examens ont aussi été faits pour des pâtes de laitier et nous avons là aussi retrouvé des hydrates internes et des hydrates externes. Les cendres pouzzolaniques, quant à elles, réagissent dans les pâtes avec la chaux pour donner des silicates hydratés tandis qu'une partie de l'alumine cristallise dans les interstices, ceci est bien mis en évidence sur la *figure 4* où la cendre, fabriquée au laboratoire, a la composition de l'anorthite.

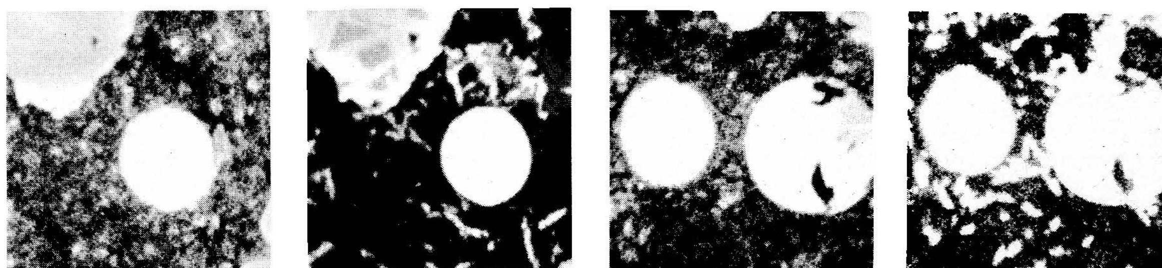


Fig. 4 - Distribution de la silice et de l'alumine dans des pâtes où des cendres synthétiques d'anorthite ont été gâchées avec de la chaux et hydratées un mois.

Tableau 1

Composition moyenne des clinkers

	Alite	Bélite	Phase C_3A	Phase ferritique
CaO	71,5	63,5	62	50
SiO_2	24,8	32	4	2
Al_2O_3	1,1	1,8	30	21
Fe_2O_3	0,2 F*	0,3 F*	4	24
MgO	0,45 M*	0,3	0,5	2 M*

* F et M représentent les teneurs en Fe_2O_3 et MgO du clinker.

Des résultats récents de la micro-analyse [19,20] sont relatifs à la composition des minéraux du clinker *(tableau 1)*. L'alite renferme un peu plus de 1 % de Al_2O_3 et des quantités de Fe_2O_3 et MgO proportionnelles aux teneurs F et M en Fe_2O_3 et MgO du clinker. La bélite renferme environ 5 % d'oxydes mineurs dont une quantité de Fe_2O_3 proportionnelle à la teneur en Fe_2O_3 du clinker.

La phase C_3A renferme de la silice et du Fe_2O_3 à côté d'un peu de MgO et la phase ferritique contient, avec un peu de silice, d'autant plus de MgO que le clinker en renferme davantage.

A partir du *tableau 1,* nous pouvons recalculer, selon une nouvelle méthode, une composition potentielle qui est portée au *tableau 2* en comparaison avec la composition suivant Bogue. L'écart entre les deux compositions n'est pas important sauf pour quelques teneurs en C_3A ; l'influence des oxydes qu'on disait mineurs n'est pas là très importante ; par contre, l'action de ces « impuretés » sur la microstructure et la vitesse d'hydratation des minéraux est possible et le CERILH entreprend dans ce domaine une importante recherche de base.

Tableau 2

Composition des clinkers

a) *Selon Bogue*

C_3S	43,6	64,8	68,2	71,7	61,4	75,0	64,6	64,7	68,0	71,2	61,6
C_2S	34,4	14,6	8,9	8,4	16,9	7,9	19,1	14,1	10,4	10,6	24,2
C_3A	13,2	11,5	9,1	11,5	12,1	7,8	9,3	12,6	5,3	7,4	7,7
C_4AF	8,8	9,1	13,8	8,3	9,6	9,3	7,0	8,5	16,3	10,8	6,6

b) *Nouvelle méthode*

Alite	41,4	63,4	67,9	71,0	57,2	75,4	64,0	63,1	68,0	71,3	61,2
Bélite	37,4	15,8	9,8	9,1	21,1	8,8	21,3	15,3	11,4	11,7	26,3
Ph C_3A	13,6	11,2	7,7	11,6	12,2	6,3	8,3	12,8	2,0	5,6	5,9
P C_4AF	7,3	8,5	14,3	7,4	8,7	9,3	6,3	7,5	18,0	11,1	6,0
MgO libre	0,27	1,08	0,35	0,90	0,81	0,21	0,08	1,24	0,45	0,41	0,56

BIBLIOGRAPHIE

[1] CASTAING R. — Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. O.N.E.R.A., publication n° 55, 1952.

[2] PHILIBERT J. et WEINRYB E. — Quelques applications du balayage automatique sur la microsonde de Castaing. *Journal de microscopie,* 1962, vol. 1, n° 1, 13-22.

[3] MIDGLEY H.G. — The formation and phase composition of Portland Cement Clinker, dans « The Chemistry of Cements », par Taylor H.F.W. Academic Press, London et New York, 1964, vol. 1, 119-120.

[4] CAPITANT M. — Compte-rendu d'analyse à la microsonde électronique. *B.R.G.M.,* M 0546, août 1963, non publié.

[5] TERRIER P. et MINERBE M. — Étude de la pâte de ciment à la microsonde de Castaing. Rapport intérieur CERILH, août 1963.

[6] MOORE A.E. — Examen d'un clinker de ciment portland par microanalyse à la sonde électronique. *Silicates Industriels*, Belg., 1965, n° 8, 445-50.

[7] FLETCHER K.E., MIDGLEY H.G. et MOORE A.E. — Data on the binary system 3 $CaO.Al_2O_3$ - Na_2O 8 $CaO.3 Al_2O_3$ within the system $CaO.Al_2O_3.Na_2O$. *Mag. Concr. Res.*, G.-B., déc. 1965, vol. 17, n° 53, 171-6.

[8] YAMAGUCHI G., UCHIKAWA H. et TAKAGI S. — Application du microanalyseur à sonde électronique à l'analyse du clinker à ciment portland. *Ann. Rept. Japan Cement Eng. Assoc.* (in Japanese), 19.19-32, 1965. En anglais dans *Review of the Nineteenth General Meeting*. The Cement Association of Japan, pp. 32-36.

[9] TERRIER P. — Recherche par voie optique et spectrographique. Rapport CEMBUREAU. *Technical notes*, 1965, n° 3.

[10] TERRIER P. et CAPITANT M. — Étude de l'hydratation du ciment portland par microanalyse. (Émission X), 1965, *IVe Congrès Inter. Optique des Rayons X et microanalyse*, Orsay (Hermann éd., Paris).

[11] AMICARELLI V., SERSALE R. et REBUFFAT P. — Microanalyse du clinker de portland à la sonde électronique. *La Ricerca Scient.*, Ital., 1966, 36-7, 567-72.

[12] YAMAGUCHI G., TAKAGI S., YOSHIMUZI M. et OTHA T. — Estimation de la composition et de la structure fine de la phase interstitielle des clinkers à ciment portland au moyen de la microsonde électronique. *Ann. Rept. Japan Cement Eng. Assoc.* (in Japanese), 20, 32-36, 1966. En anglais dans *Review of the Twentieth General Meeting*. The Cement Association of Japan, pp. 39-41.

[13] YAMAGUCHI G., TAKAGI S. et YOSHIZUMI M. — *Ann. Rept. Japan Cement Eng. Assoc.*, 1967 (in Japanese), 21, 123-129.

[14] AKAIWA S., SUDOH G. et TANAKA M. — *Ann. Rept. Japan Cement Eng. Assoc.*, 1967 (in Japanese), 21, 22-28.

[15] TERRIER P. et MOREAU M. — Recherche sur le mécanisme de l'action pouzzolanique des cendres volantes dans le ciment. *Rev. Matér. Constr.*, 1966, nos 613 et 614. Publ. techn. CERILH, 176.

[16] PETERSON O. — Étude du clinker à portland à la microsonde. *Zement Kalk Gips*, 1967, n° 2, 61-4.

[17] JEANNE (Mme). — Application des méthodes statistiques au dépouillement des mesures de microanalyse électronique. *Rev. Matér. Constr. Fr.*, janv. 1968, n° 628, 11-16.

[18] JEANNE (Mme). — Étude de ciments alumineux industriels à la microsonde électronique. *Rev. Matér. Constr. Fr.*, févr. 1968, n° 629, 53-8.

[19] TERRIER P., HORNAIN H. et SOCROUN G. — Quelques applications de l'analyse par microsonde électronique à l'étude des minéraux du clinker. *Rev. Matér. Constr. Fr.*, mars 1968.

[20] TERRIER P., HORNAIN H. et SOCROUN G. — Sur la composition des alites. *Rev. Matér. Constr. Fr.*, janv. 1969.

Dosage des constituants secondaires dans les ciments composés

INTRODUCTION

L'addition de laitier et de cendres volantes au clinker de ciment portland, valorise ces sous-produits tout en améliorant certaines caractéristiques du matériau.

La variété des ciments proposés par les fabricants permet aux constructeurs le choix rationnel du liant à employer.

Ce grand choix de ciments entraîne, par contre, l'obligation pour l'utilisateur de vérifier la nature du ciment livré : l'emploi d'un ciment autre que celui prévu pouvant conduire parfois à des conséquences graves.

Le fabricant lui-même est intéressé par une méthode sûre de dosage du laitier et des cendres volantes pour contrôler ses fabrications et se rendre compte, le cas échéant, d'un déréglage de bascule.

Le présent travail a pour but de préciser la nature d'un ciment par les déterminations quantitatives des teneurs en constituants présents (cendres volantes, laitier, clinker et gypse).

Il existe déjà des méthodes de dosage du laitier [1] et de cendres volantes [2], toutefois elles semblent insuffisamment précises dans de nombreux cas.

EXAMEN DES MÉTHODES ACTUELLES

Laitier

De nombreux auteurs se sont penchés sur le problème de la détermination de la teneur en laitier d'un ciment par comptage sur microscope d'une fraction granulaire. Ils ont essayé d'améliorer la technique d'origine [3], [4] ; il n'en demeure pas moins que la méthode conserve diverses causes d'erreurs que l'on peut répartir en deux groupes :

— les erreurs dues au comptage ;

— celles dues au coefficient de distribution (ce dernier tient compte des différences de granularité entre clinker et laitier).

Erreurs dues au comptage

Le comptage s'effectue en différenciant les grains de clinker foncés des grains de laitier transparents. Pour une majorité de grains (70 à 80 %) cette différenciation est assez aisée, mais il existe des grains de clinker transparents et des grains de laitier opaques. Si certains de ces

N. MUSIKAS
Société des Ciments d'Origny

grains douteux pourraient être classés dans leur véritable catégorie par des techniciens possédant une grande expérience du comptage, d'autres grains ne pourraient l'être que par une observation du ciment sur face polie [5].

Le comptage réalisé sur une lame ne concerne qu'une vingtaine de milligrammes de la fraction granulaire, il serait judicieux de compter plusieurs lames, mais le temps passé deviendrait excessif.

L'observation attentive des grains montre des différences de forme et de dimension entre clinker et laitier. Les grains du clinker semblent plus petits que ceux du laitier, c'est ce que tendent à prouver de nombreux comptages effectués sur des mélanges synthétiques de clinker et laitiers (grains compris entre 50 et 63 μ). La teneur en laitier ainsi trouvée est toujours inférieure à la valeur réelle. On admet généralement un « coefficient de forme » qui permet d'exprimer de façon pondérale ce que l'on a compté (coefficient de l'ordre de 1,1 à 1,3 suivant la broyabilité des constituants).

Les confusions de grains deviennent beaucoup plus importantes dans le cas des ciments ternaires puisque les cendres volantes contiennent des grains transparents difficilement discernables de ceux de laitier.

Erreurs dues au coefficient de distribution

La mesure du pouvoir réducteur du ciment tout venant et de la fraction granulaire demande un soin particulier (agitation, addition de réactifs, température, ...). Cette méthode bien appliquée est valable dans le cas des ciments binaires à condition toutefois que la teneur en laitier soit comprise entre 10 et 30 %.

Pour les teneurs supérieures, l'oxydation des sulfures par le permanganate de potassium, assez lente en milieu alcalin, risque d'être perturbée lors de l'addition d'acide sulfurique par formation d'hydrogène sulfuré.

L'hydrogène sulfuré est plus ou moins retenu par la solution d'où une dispersion possible des résultats.

Les cendres volantes possèdent leur propre pouvoir réducteur et gênent l'établissement du coefficient de distribution par ce moyen dans un ciment ternaire.

Cendres volantes

La seule méthode française existante pour la détermination de la teneur en cendres volantes est la méthode de M. Guillaume [2]. Elle est basée sur l'exploitation du résidu insoluble déterminé suivant le mode opératoire décrit dans la norme AFNOR NF P 15301 (article 12) de 1946.

En considérant que les cendres volantes ont un résidu insoluble égal à 85 %, la teneur en cendres est obtenue en multipliant le résidu insoluble du ciment aux cendres par $\frac{100}{85}$.

Deux causes d'erreur sont possibles pour les ciments binaires :

– une dispersion relativement importante de la valeur du résidu insoluble ;

– une dispersion importante aussi en ce qui concerne les valeurs des résidus insolubles des différentes cendres volantes françaises.

Dans le cas de ciments ternaires, le laitier ayant lui-même du résidu insoluble atteignant parfois 10 % rend la méthode inapplicable.

DÉTERMINATIONS DES TENEURS EN CLINKER, LAITIER, GYPSE, CENDRES VOLANTES

Principe

En partant de l'idée que les constituants possèdent des masses volumiques différentes, nous avons essayé d'effectuer l'analyse immédiate du ciment par centrifugation en liqueur dense [6].

Pour obtenir des séparations rapides et rigoureuses, nous opérons sur une fraction granulométrique « 50-63 μ » suffisamment grosse pour éviter les entraînements mutuels des grains entièrement facilités par des masses volumiques assez voisines.

Nous pouvons admettre les masses volumiques moyennes suivantes :

– clinker environ 3,15 g/cm³,

– laitier environ 2,9 g/cm³,

– cendres volantes 1,0 à 2,6 g/cm³ pour les grains vitreux. Pour les grains contenant une proportion plus ou moins importante d'éléments ferro-magnétiques, la masse volumique peut varier de 2 à 6 g/cm³,

– gypse environ 2,3 g/cm³.

Le dosage d'un élément spécifique à traceur, effectué sur le constituant séparé et sur le ciment tout venant permet de calculer la teneur de ce constituant dans le ciment [7]. On pourrait penser à une récupération quantitative des constituants ainsi séparés, dans ce cas il faudrait quand même effectuer les dosages chimiques nécessaires à l'établissement d'un coefficient de distribution, comme dans le cas du comptage. Il est donc plus commode et plus rapide d'obtenir les constituants purs dans des conditions non quantitatives, selon le procédé suivant *(fig. 1)*.

Séparations des constituants purs

En vue des centrifugations nécessaires à l'analyse élémentaire du ciment, il faut séparer une fraction granulométrique F_0 entre les tamis 50 et 63 microns.

Quelques grammes de F_0 sont mis en suspension dans une dizaine de ml d'une liqueur de densité 3,0 (1,5 ml d'o-xylène pour 10 ml d'iodure de méthylène) à l'aide d'un barreau magnétique. Celui-ci est retiré du milieu, essuyé, replongé jusqu'à extraction complète des grains ferro-magnétiques.

La suspension est ensuite transvasée dans un tube à centriguger de 15 ml préalablement étiré *(fig. 2)*. La séparation s'effectue facilement à l'aide d'une centrifugeuse à main. Le culot contient le clinker pur *K* que l'on récupère après transvasement du surnageant. Cette opération s'effectue très aisément en bloquant l'étranglement du tube à centrifuger avec un agitateur en verre terminé par un embout en caoutchouc ou en vinyl.

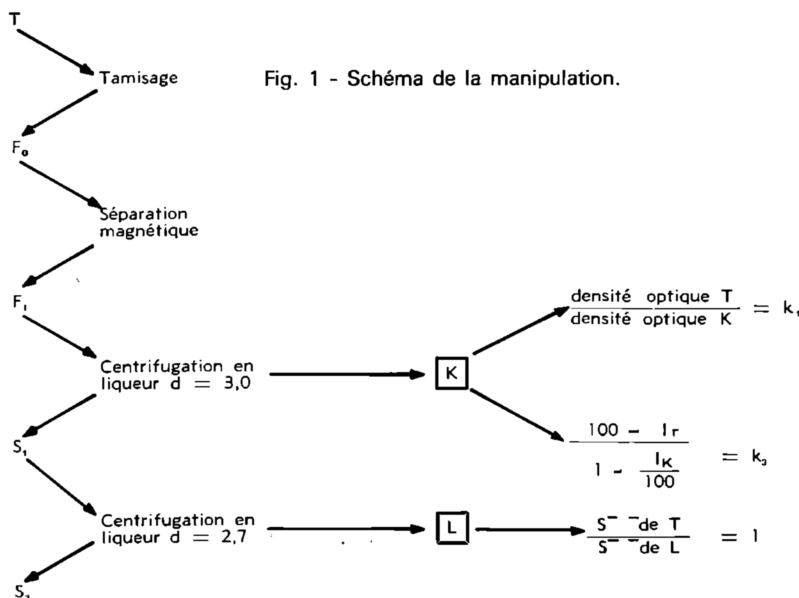


Fig. 1 - Schéma de la manipulation.

La teneur en cendres volantes est la différence entre 100 et la somme des autres constituants (laitier, clinker, gypse).

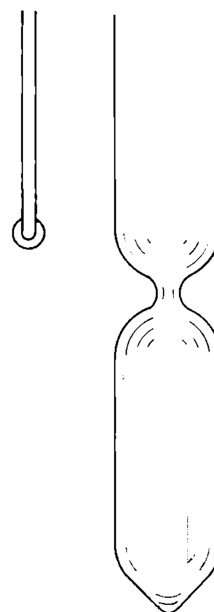


Fig. 2 - Schéma du tube à centrifuger.

Le surnageant S_1 comprend le laitier, le gypse et les cendres volantes, il est entraîné dans un autre tube à centrifuger. Il faut ajuster la densité du liquide à 2,7 pour séparer le laitier des autres constituants, en ajoutant 1,4 ml d'o-xylène pour 10 ml de la solution précédente.

Après la centrifugation, le laitier pur *L* se trouve au fond du tube, il est récupéré après filtration et séchage à l'étuve.

Le fait de posséder les constituants purs permet de les doser dans le mélange suivant le principe précité.

Pour le clinker, l'élément traceur choisi est le fer substitué à la silice et à la chaux dans les silicates calciques [8], pour les laitiers, le traceur retenu est le soufre des sulfures. Les cendres volantes en raison de leur hétérogénéité sont dosées par différence entre 100 et la somme des autres constituants.

Détermination de la teneur en clinker

La dissolution sélective des phases alite et bélite par l'acide salicylique en milieu méthanol comme le préconisent Takashima puis Schwartz [10] s'accompagne d'une coloration rouge très intense due à la mise en solution du fer substitué à la silice dans les silicates calciques.

L'absorption lumineuse est directement proportionnelle à la concentration du fer dissous et, par suite, à la teneur en clinker.

La longueur d'onde optimale (490 nm) a été choisie d'après la courbe d'absorption lumineuse en fonction de la longueur d'onde *(fig. 3)* sur laquelle il est facile de voir un palier très net et assez large entre 480 et 505 nm (4 800 et 5 050 Å).

Il a fallu vérifier sur un clinker la relation entre l'absorption lumineuse de la solution et le poids de clinker attaqué. Cette relation est linéaire, la droite passe par l'origine comme le montre la *figure 4*.

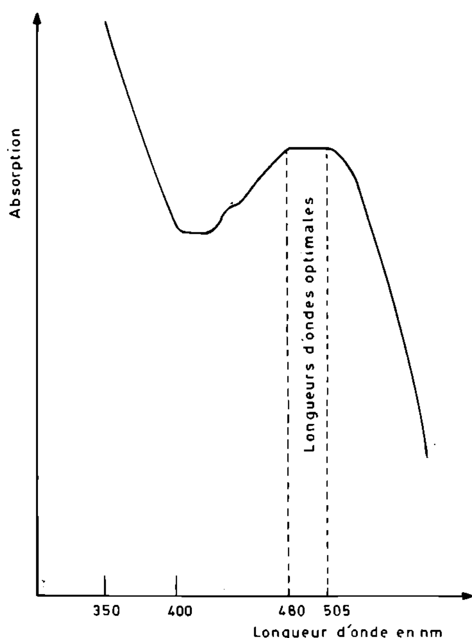


Fig. 3

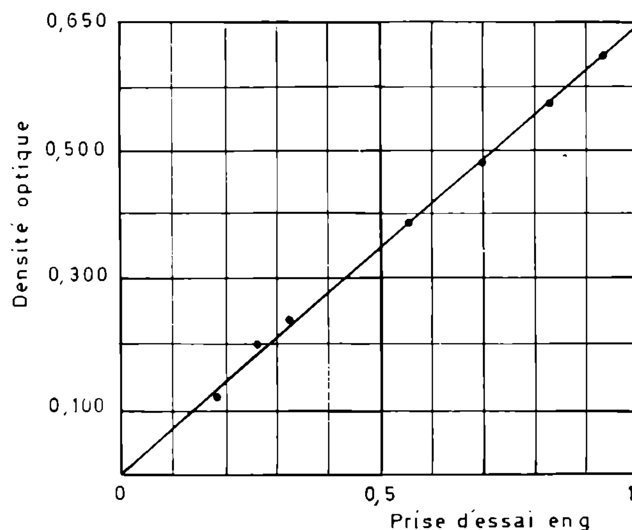


Fig. 4

Toutefois, pour les faibles prises d'essai, les points ne sont plus tout à fait alignés, ceci est dû à une certaine hétérogénéité du clinker, il conviendra donc d'opérer sur une prise d'essai de 1 g.

La teneur en clinker est obtenue en faisant le rapport des densités optiques par gramme d'échantillon entre le ciment tout venant et le clinker séparé K.

$$k_1 = 100 \cdot \frac{\text{D de T}}{\text{D de K}}$$

Tableau 1

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	AFC_4	AC_3	SC_3	SC_2
n° 1 initial	20,5	8,2	3,0	65,1	1,8	9,1	16,6	49,1	21,9
< 50 μ	20,7	7,9	2,9	65,0	1,8	9,0	15,8	49,5	22,3
50-63 μ	20,2	7,9	3,0	64,8	1,8	9,2	15,8	52,3	18,7
> 63 μ	20,6	8,3	2,9	64,8	2,0	9,0	17,1	46,8	23,7
n° 2 initial	22,2	3,6	5,2	67,7	0,8	15,8	0,8	74,6	7,5
< 50 μ	22,0	3,9	5,2	67,8	0,8	15,9	1,4	74,4	7,1
50-63 μ	21,9	3,9	5,2	67,9	0,8	15,8	1,6	75,5	5,9
> 63 μ	22,0	4,0	5,4	67,5	0,8	16,5	1,3	72,8	8,2
n° 3 initial	22,9	5,3	2,1	66,9	1,2	6,5	10,6	58,6	21,7
< 50 μ	22,9	5,4	2,1	67,1	1,2	6.5	10,7	59,0	21,3
50-63 μ	22,8	5,4	2,1	67,0	1,2	6,5	10,8	59,5	20,5
> 63 μ	23,6	5,5	2,1	66,7	1,1	6,6	10,8	51,9	28,6

Pour que cette détermination soit théoriquement réalisable, il fallait vérifier que la composition du clinker variait très peu en fonction des fractions granulaires considérées. Pour cela, nous avons comparé l'analyse chimique de trois clinkers différents à celle de leur fraction 50-63 μ.

Le *tableau 1* montre, d'une part, que l'analyse chimique varie très peu entre le clinker initial et sa fraction granulométrique et, d'autre part, que la composition minéralogique calculée d'après Bogue semble également constante.

Nous nous sommes assurés aussi que la composition des phases alite et bélite tout du moins en ce qui concerne la quantité de fer substitué était constante. Dans les fractions granulaires, nous avons comparé la densité optique du filtrat d'attaque de huit clinkers avec la densité optique de leur fraction 50-63 μ.

Les résultats groupés dans le *tableau 2* prouvent l'homogénéité du clinker.

Tableau 2

Fraction considérée	Densité optique/g
50-63 μ	0,225
50-63 μ	0,226
50-63 μ	0,225
63-80 μ	0,228
63-80 μ	0,226
tout venant	0,227
tout venant	0,226

Dosage du clinker par exploitation des résidus insolubles dans l'acide salicylique.

On peut ne pas disposer de colorimètre pour effectuer la détermination de la teneur en clinker. Il est quand même possible d'obtenir une valeur relativement proche en exploitant les résidus insolubles du clinker séparé K et du ciment T dans l'acide salicylique en milieu méthanol.

Soit un ciment T, on appellera :

I_T	résidu insoluble du ciment tout venant	g	teneur en gypse
I_K	résidu insoluble du clinker séparé	CV	teneur en cendres volantes
k	teneur en clinker	l	teneur en laitier

Il est facile de former le système d'équations suivant :

$$100 = k + g + CV + l \qquad (1)$$

$$I_T = k \frac{I_K}{100} + g + CV + l \qquad (2)$$

En soustrayant (2) de (1) il vient :

$$k_2 = \frac{100 - I_T}{1 - \frac{I_K}{100}} \qquad (3)$$

L'erreur obtenue par cette méthode sur des ciments composés est généralement inférieure à un point.

Détermination de la teneur en laitier

Les laitiers contiennent toujours des sulfures, le clinker, sauf cas vraiment exceptionnel (clinker de *four droit*) n'en contient pas, les cendres volantes n'en possèdent que des traces. Le dosage de S^{--} sur le laitier L puis sur le ciment T nous donne directement la teneur en laitier :

$$l = 100 \frac{S^{--} \text{ de } T}{S^{--} \text{ de } L}$$

Une méthode rapide et précise de dosage du soufre, des sulfures par précipitations quantitatives de Ag_2S ayant été mise au point récemment au L.C.P.C. [11, 12] son application au dosage du laitier est vivement recommandée. Au cas où son application s'avérerait délicate en raison de la présence de chlorures dans le ciment, la méthode par évolution demeure valable.

Cette méthode classique du dosage des sulfures a été conservée dans son principe [13], seul l'appareillage a subi quelques transformations pour rendre la détermination plus précise *(fig. 5)*.

Il fallait s'assurer avant tout que le soufre des sulfures était réparti de façon homogène dans le laitier. Pour cela nous avons dosé les sulfures sur différentes tranches granulaires, les résultats obtenus *(tableau 3)* prouvent l'homogénéité du matériau.

Les essais de validité de la méthode effectués sur des mélanges synthétiques d'une part et sur des ciments commerciaux d'autre part sont satisfaisants dans l'ensemble. La teneur du laitier peut être connue à 1/2 point près ce qui est largement suffisant pour ce genre de détermination.

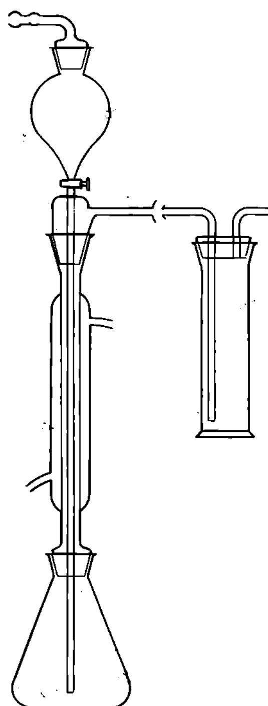


Fig. 5 - Appareil pour le dosage des sulfures.

Tableau 3

Fraction analysée	% de soufre des sulfures	Valeur moyenne	Écart relatif avec la valeur moyenne
< 50 μ	0,850		0
< 50 μ	0,845		0,6 %
< 50 μ	0,854		0,5 %
50 – 63 μ	0,845		0,6 %
50 – 63 μ	0,845	**0,850**	0,6 %
> 63 μ	0,874		3 %
> 63 μ	0,840		1,2 %
tout venant	0,851		0,1 %
tout venant	0,850		0 %

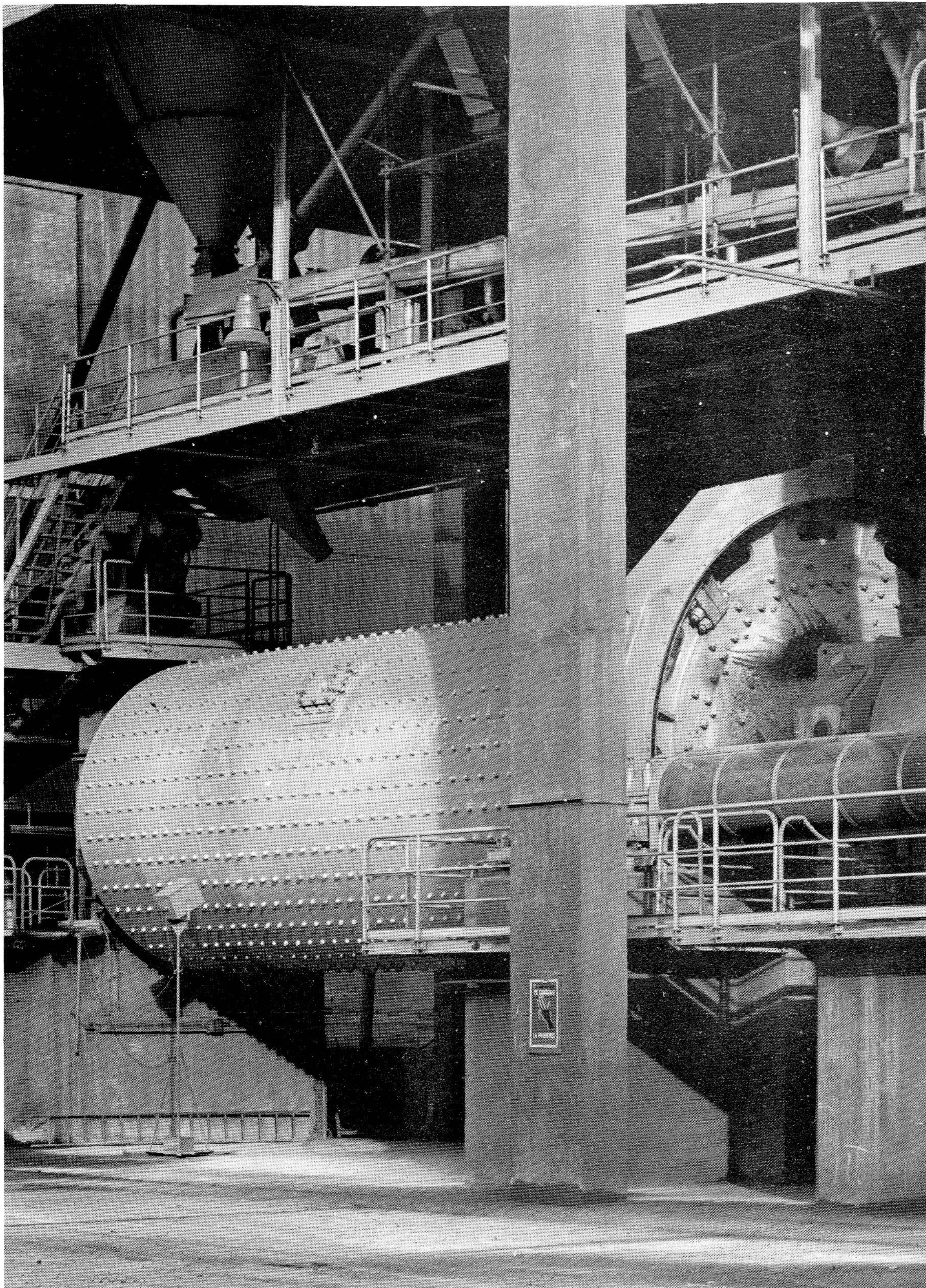
Détermination de la teneur en gypse

Le clinker de ciment portland contient une quantité appréciable de sulfates. Cette valeur exprimée en % SO_3 peut aller de 0,1 à 1,8, la teneur moyenne est de l'ordre de 0,5 %.

soit a — la teneur en SO_3 du clinker séparé K
b — la teneur en SO_3 du ciment tout venant
c — la teneur en SO_3 du gypse
k — la teneur en clinker dans le ciment composé

$$c = b - \frac{k}{100} a$$

d'où la teneur en gypse : g = 2,1 c.



Tube broyeur à ciment de 3 000 ch.

2,1 est le coefficient qui permet de passer d'une teneur exprimée en SO_3 à celle exprimée en gypse.

Dans cette méthodologie la teneur en cendres volantes s'exprime par :

$$CV = 100 - (k + l + g)$$

DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN CENDRES VOLANTES DANS UN CIMENT BINAIRE

Dans le cas particulier où on voudrait contrôler la fabrication ou la livraison d'un ciment aux cendres volantes, nous proposons une méthode rapide et relativement précise pour la détermination de la teneur en cendres.

Cette méthode est basée sur le même principe que celle de M. Guillaume, mais la mise en solution du clinker et du gypse s'effectue par agitation à froid dans une solution d'HCl dilué 1/50.

De plus, pour éviter de mettre en solution une certaine proportion des éléments ferromagnétiques des cendres volantes, l'attaque acide n'est effectuée qu'après séparation de cette fraction ferromagnétique A qui est séchée et pesée (cette fraction est essentiellement apportée par les cendres volantes).

La somme du résidu chlorhydrique B et de la fraction ferromagnétique A représente la teneur en cendres volantes.

Nous avons vérifié que le clinker et le gypse étaient pratiquement solubles dans l'acide chlorhydrique 1/50 et que les cendres volantes dans les conditions de l'expérience étaient insolubles à 98 % environ, tout au moins dans le cas des cendres volantes de houille qui constituent 95 % de la production française.

Les essais effectués sur des mélanges synthétiques ont donné satisfaction puisque l'erreur absolue est de l'ordre du point et même souvent inférieure.

CONCLUSION

La détermination des teneurs en constituants secondaires dans les ciments ternaires (clinker, laitier, cendres volantes) peut maintenant s'effectuer avec une précision relativement bonne, de l'ordre du point dans les cas les plus défavorables.

L'idée directrice qui se dégage de la méthode proposée est très simple :

– obtention des constituants à l'état pur,

– dosage de chaque constituant à partir d'un élément spécifique.

Le dosage du laitier par cette méthode a l'avantage d'être rigoureux, rapide et beaucoup plus précis que le comptage sans microscope.

Pour la détermination de la teneur en cendres volantes, plusieurs méthodes sont proposées :

– l'une, très simple et très rapide, correspond à un contrôle de routine applicable dans un laboratoire de chantier important ou de centrale à béton ;

– l'autre, qui revient à doser le clinker, est plus précise, surtout dans le cas d'un ciment ternaire et semble réservée à des laboratoires mieux équipés.

La possibilité d'obtenir à l'état pur le clinker du ciment composé permet de l'analyser séparément. Les calculs du type Bogue, relatifs à la composition potentielle d'un clinker, reprennent leur validité dans le cas d'un ciment composé.

Certaines techniques mises au point pour la détermination de la teneur en clinker, débouchent sur l'analyse minéralogique du clinker lui-même.

Ceci fait l'objet d'une autre communication à ce colloque.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Mesure de la teneur en laitier du ciment. Méthode utilisée au C.E.R.I.L.H., 1966. Ceril, PL.G.B./70 891.

[2] GUILLAUME L. – Contrôle simple des cendres volantes pouzzolaniques ajoutées aux ciments portland artificiels. *Revue Matériaux de Construction,* 1958, n° 517, 273, 272.

[3] DEMOULIAN E. – Détermination de la teneur en laitier dans les ciments. Étude de la méthode proposée par le C.E.R.I.L.H. *Rapport interne Poliet et Chausson,* 1967, n° 275.

[4] CHEZEAUD C., PITOT J., CHAMPION M. – Évaluation rapide de la teneur en laitier d'un ciment. *Bull. de Liaison,* n° 25, mai-juin 1967, 1-7 à 1-10.

[5] TERRIER P., HORNAIN H. – Sur l'application des méthodes minéralogiques à l'industrie des liants hydrauliques. *Revue Matériaux de Construction,* 1967, n° 618, 81-88.

[6] DURIEZ M., HOULNICK M.-Cl. – Contrôle des proportions de laitier entrant dans la composition d'un ciment. *Revue Matériaux de Construction,* 1950, n° 422-423.

[7] MUSIKAS N. – Sur une nouvelle méthode de détermination des teneurs en constituants secondaires d'un ciment Portland composé. *Bull. de Liaison des Lab. Routiers,* no 27, 1967, 3-1 à 3-7.

[8] TERRIER P., HORNAIN H., SOCROUN G. – Sur la composition des alites. *Revue des Matériaux de Construction,* n° 640, janvier 1969, 1-4.

[9] TAKASHIMA. – Dissolution sélective des silicates calciques dans les ciments Portland commerciaux par des solutions d'acides organiques. *Semento Gijutsu Nenpo,* XII, 12-13, 1958.

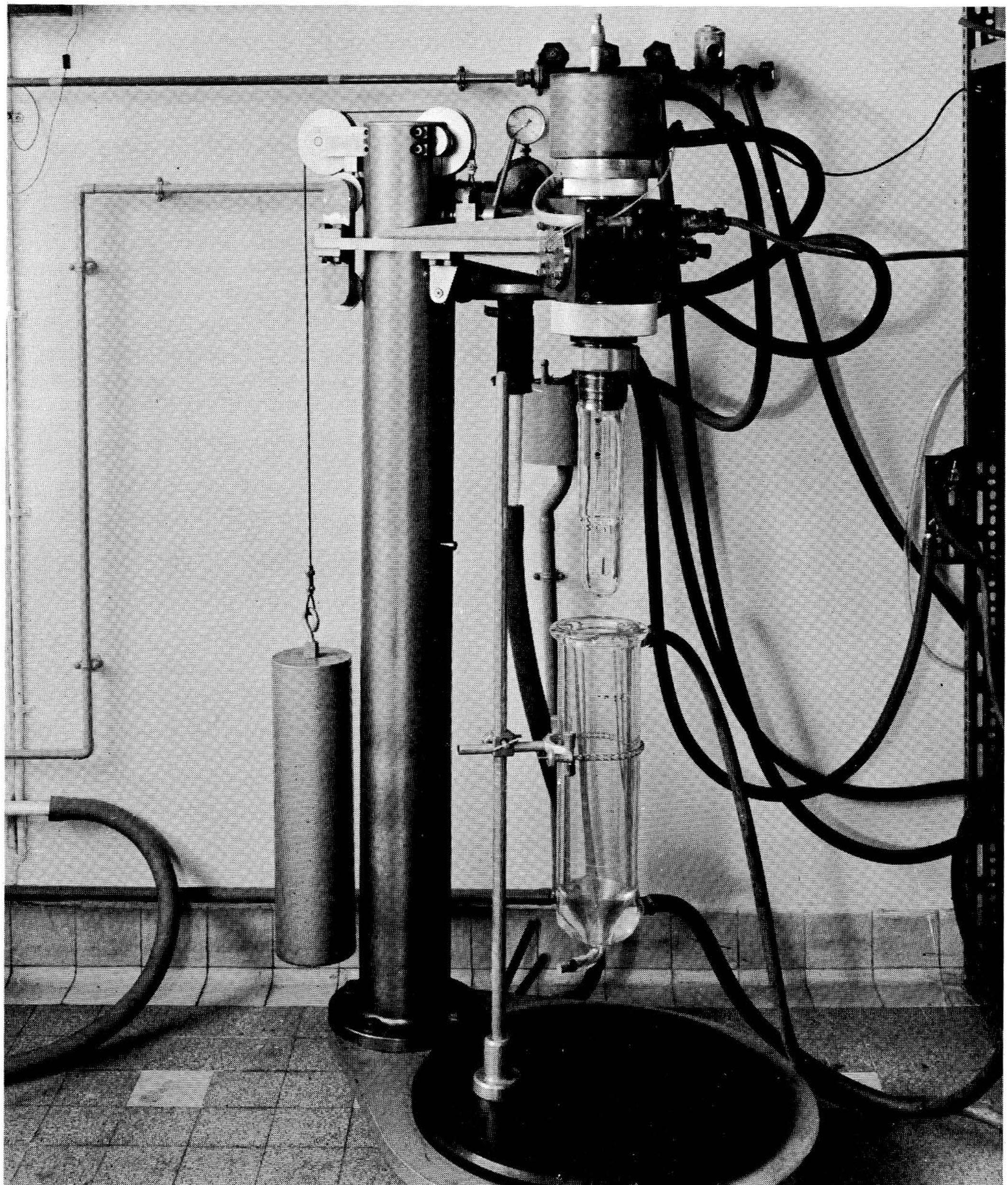
[10] SCHWARTZ J. – Contribution à l'étude de la phase aluminoferrique des clinkers de ciment Portland. *Thèse d'ingénieur C.N.A.M.,* 1967.

[11] KOELBEL G. – Dosage rapide des sulfures dans les laitiers et les ciments. *Bull. de Liaison des Labo. Routiers,* n° 34, 133-136.

[12] KOELBEL G., LOUVRIER J., VOINOVITCH I. – Dosage de faibles quantités de chlorures dans les ciments. *Chimie analytique,* 50, n° 4, 178-186.

[13] BOGUE R.M. – *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.,* 1-192, 1929, PCAF paper 21.

Méthodes thermiques concernant la chimie des ciments



Dilatomètre du CERILH.

P. LONGUET
Chef du Service Chimie
C.E.R.I.L.H.

LE fait essentiel de l'industrie des liants hydrauliques est l'élaboration d'un produit instable en présence d'eau et qui donne lieu à une cohésion mécanique importante par hydratation, l'état anhydre instable étant naturellement à un niveau énergétique supérieur à celui de l'état hydraté stable. Tout à fait schématiquement, on peut donc dire que l'énergie stockée dans le ciment au cours de sa cuisson est, partiellement tout au moins, restituée lors de l'utilisation. L'énergie thermique étant le plus souvent mise en jeu dans l'ensemble de ces processus, on imagine facilement l'importance des mesures relatives à ces échanges pour les problèmes de contrôle et de recherche intéressant la fabrication et l'utilisation des ciments.

Les méthodes de mesure sont très variées mais elles peuvent se classer facilement en les rapportant aux systèmes étudiés : les méthodes statiques s'intéressent à un état défini du système mesuré (état d'hydratation en pâte pure à l'échéance 7 jours par exemple), tandis que les méthodes cinétiques permettent d'en suivre l'évolution (courbe du dégagement de chaleur pendant les 7 jours d'hydratation).

Si l'évolution du système a lieu spontanément $\Delta H<O$ (CaO + H_2O par exemple, ciment + eau par exemple) ont peut mesurer la quantité de chaleur dégagée soit à température constante (calorimétrie isotherme) soit en évitant tout échange avec l'extérieur (calorimétrie adiabatique). Au contraire, si un apport d'énergie thermique est nécessaire à l'évolution du système $\Delta H>O$ (cuisson du ciment, déshydratation de $Ca(OH)_2$ par exemple) la chaleur de réaction devient difficile à mesurer et, dans la plupart des cas, on ne peut que repérer l'effet thermique par une de ses conséquences indirectes : variation de la température du système (analyse thermique directe – A.T. – ou analyse thermique différentielle – A.T.D. –, variation pondérale si le système est le siège de changements de masse (analyse thermogravimétrique – A.T.G. – appelée encore analyse thermopondérale – A.T.P. –), variation dimensionnelle (analyse dilatométrique – A.D. –) et autres... L'ensemble de ces techniques est souvent groupé sous le vocable général d'analyse thermique.

Nous allons maintenant illustrer ces considérations et définitions très générales en examinant les principales techniques instrumentales utilisées avec leurs applications les plus importantes aux études sur les ciments.

MESURE DIRECTE DE LA QUANTITÉ DE CHALEUR

Le calorimètre adiabatique *(fig. 1)* [1]

On mesure ou enregistre la température d'une éprouvette (2 kg) du béton, de même composition que le béton utilisé réellement, conservée dans des conditions adiabatiques aussi rigoureuses que possible. La quantité de chaleur dégagée est calculée à partir du produit de la capacité calorifique du contenu du calorimètre par l'échauffement : $Q = M\,\theta$.

Les appareils réalisés au CERILH permettent une mesure précise pendant une période d'une dizaine de jours, ce qui suffit en pratique, la majeure partie de la chaleur étant alors dégagée (environ 25 % à 12 heures, 50 % à 24 heures, 75 % à 7 jours et 90 % à 6 mois, des 100 cal/g fournies par l'hydratation d'un portland classique).

Les valeurs adiabatiques sont essentielles pour les ouvrages en grosse masse où les fortes épaisseurs et la faible conductibilité thermique du béton (de l'ordre de 1 kcal/m h deg) entraînent des échauffements importants (17 °C à 7 jours pour un béton de portland dosé à 250 kg par m³) susceptibles d'imposer, lors du refroidissement de l'ouvrage, d'importantes contraintes de retrait thermique au béton durci avec des risques de fissures ($\alpha = 10^{-5}$ soit 10 μ/m deg).

Fig. 1

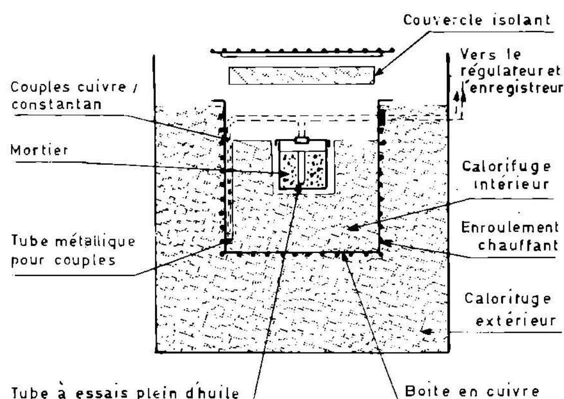
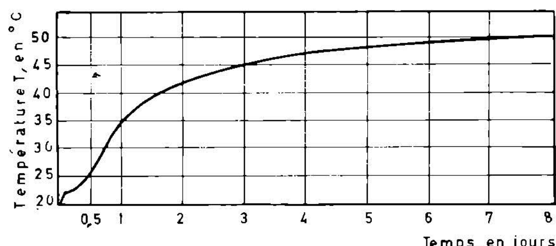


Schéma du calorimètre adiabatique.



Échauffement adiabatique d'un ciment.

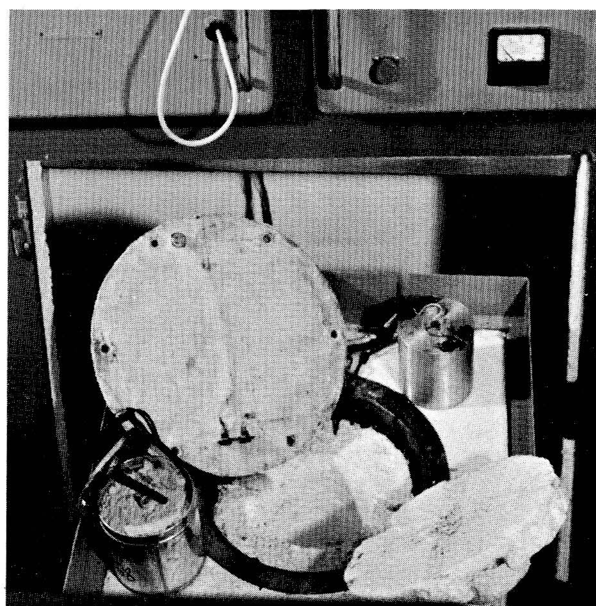


Photo du Calorimètre adiabatique. Mise en place de l'éprouvette.

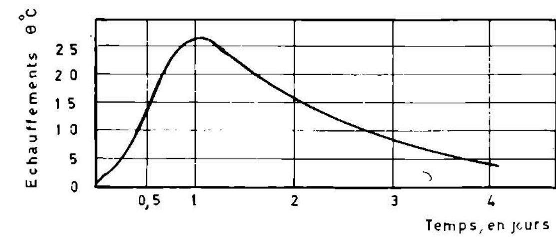
La bouteille isolante *(fig. 2)* [2]

On mesure ou enregistre la température d'une éprouvette de mortier normal conservé dans un vase de Dewar. C'est une méthode semi-adiabatique, l'adiabatisme complet étant sensiblement assuré pendant les 2 ou 3 premiers jours, ensuite les pertes, mesurables grâce à un étalonnage préalable, atteignent environ 5 % à 7 jours. Cette méthode tient compte de l'effet d'accélération des réactions dû à l'élévation de température liée aux premiers jours de l'hydratation. D'une mise en œuvre facile, elle se révèle à l'usage la meilleure technique pour choisir un liant de caractéristiques thermiques données et permettre le contrôle de la régularité de livraisons successives.

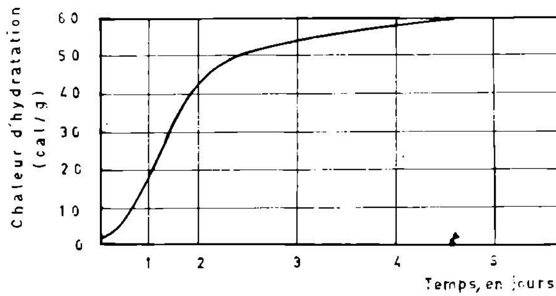
La méthode de dissolution *(fig. 3)*[1]

Cette méthode statique, normalisée dans les pays anglo-saxons, est basée sur la différence entre la chaleur de dissolution en milieu acide d'un ciment anhydre et celle d'un échantillon hydraté à température constante de ce même ciment pendant un temps donné.

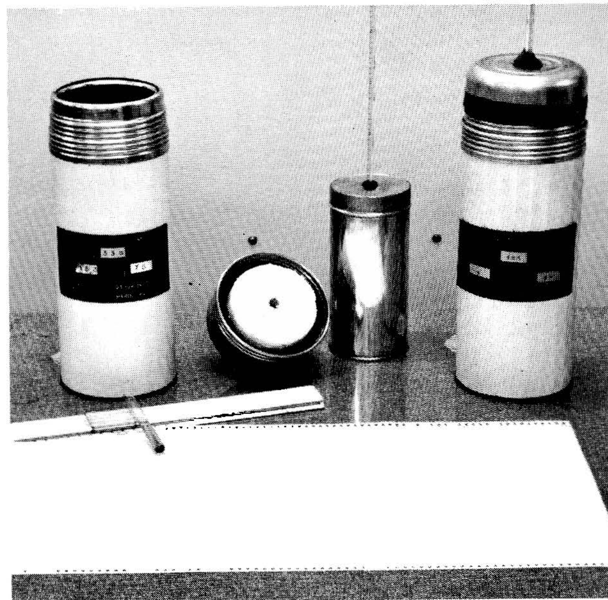
Fig. 2



Courbe d'échauffement d'un mortier.



Courbe donnant le dégagement de chaleur d'un ciment en fonction du temps.



Bouteille isolante.

Fig. 3

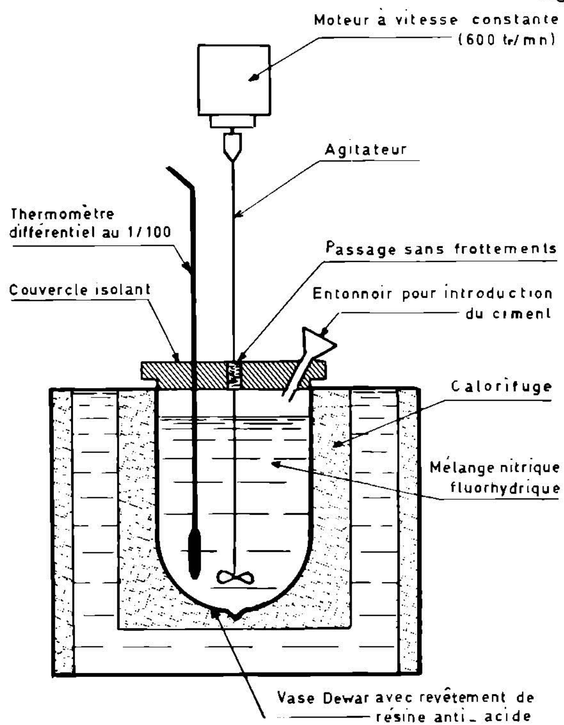


Schéma de l'appareillage pour la méthode de dissolution.

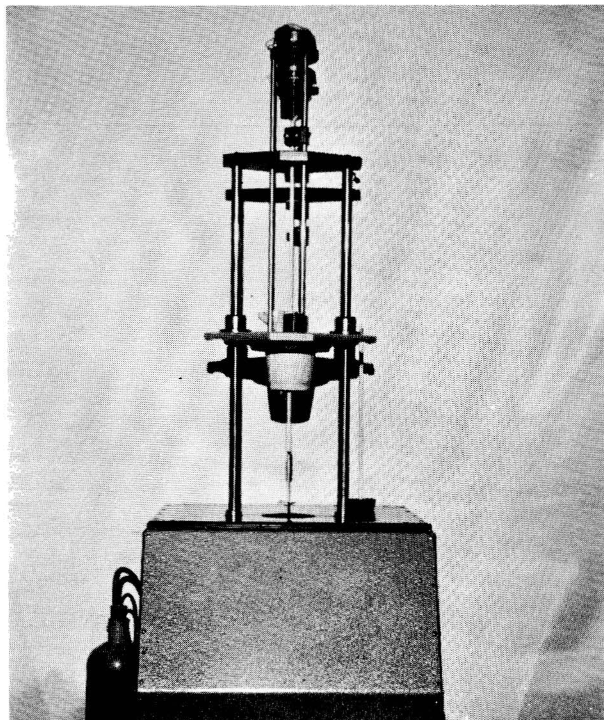


Photo de l'appareillage.

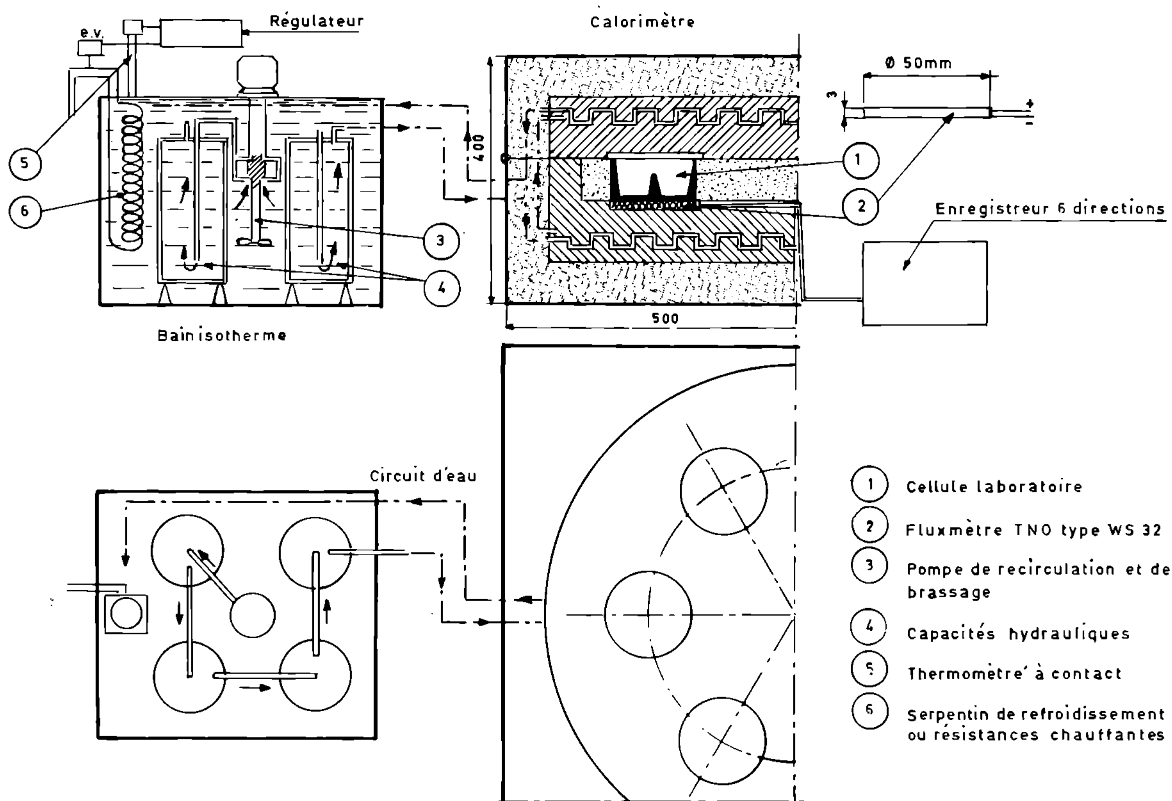


Fig. 4 - Calorimètre à flux pour mesure de la chaleur d'hydratation des ciments.

C'est la seule méthode qui permette des mesures à longue échéance, mais sa pratique est délicate. Elle est perturbée par les additions (laitier, cendres volantes) qui ne sont pas attaquées complètement par le réactif acide. De plus elle ne tient pas compte de l'échauffement initial sur l'hydratation.

Nous classerons avec cette méthode, l'analyse élémentaire dite thermométrique basée sur la mesure de l'échauffement du milieu réactionnel lié à une réaction spécifique de l'élément à doser [2].

Calorimètres dits « isothermes »

On mesure ou enregistre le dégagement de chaleur, en fonction du temps, du système en réaction (hydratation en pâte pure, mortier, béton) maintenu à température constante.

Le CERILH possèdent deux montages :

– un montage dérivé de celui proposé par Stein qui néglige les premiers instants *(fig. 4)* [3]

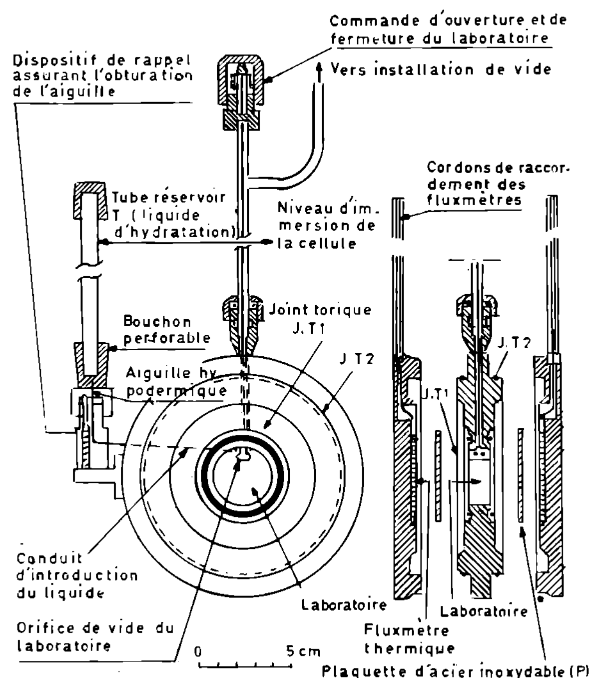


Fig. 5 - Cellule calorimètrique opérant sous vide.

– un montage original qui permet la mesure dès l'instant initial du contact de l'eau avec le liant *(fig. 5)* [4].

Ces montages intéressent plus la recherche que le contrôle ; mentionnons par exemple les études concernant l'influence de la température sur la cinétique de l'hydratation, celles relatives à l'influence de la nature de la phase liquide – retardateurs, accélérateurs... *(fig. 6)*.

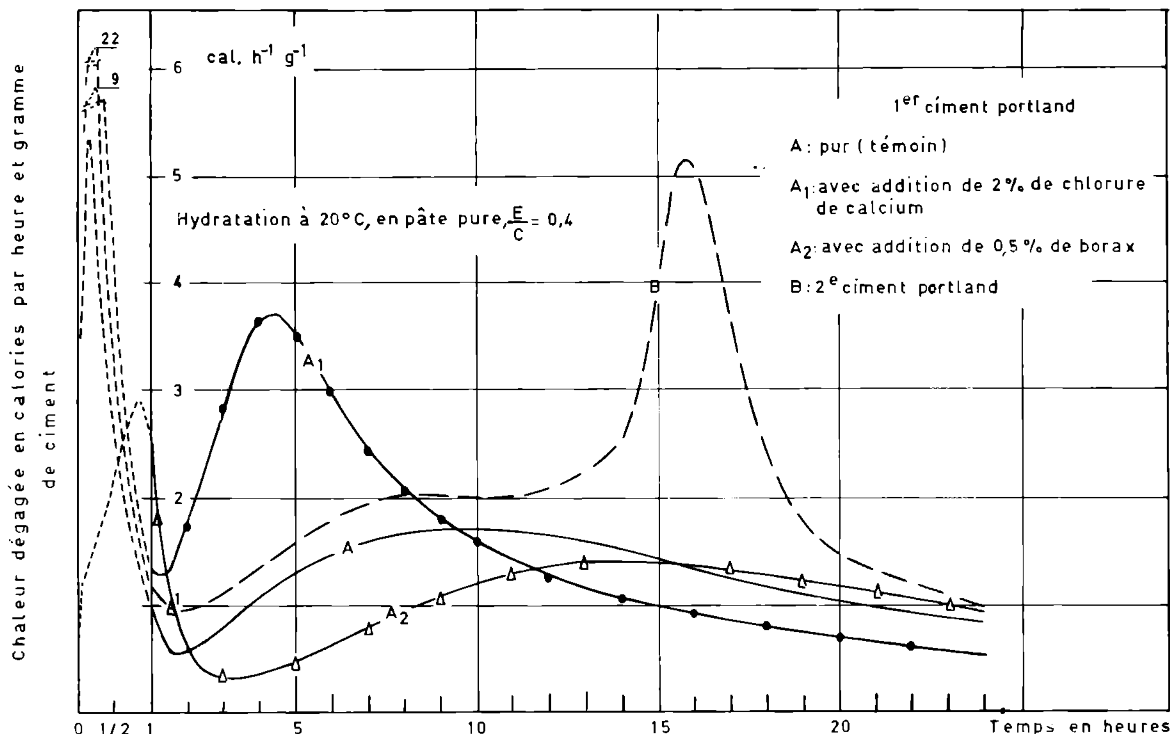


Fig. 6 - Thermogrammes d'hydratation de deux ciments de nature différente, avec et sans addition.

MESURE INDIRECTE DE LA QUANTITÉ DE CHALEUR

Le principe général est de mesurer, ou le plus souvent de repérer, l'effet thermique par une variation caractéristique du système étudié. La *figure 7* résume les principaux types de mesure.

L'analyse thermique directe (A.T.) a été appliquée la première fois en cimenterie par Leclère [5] pour caractériser la « recalescence » des laitiers de haut fourneau.

L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) affine la mesure et a permis de préciser ou de découvrir de nombreuses caractéristiques [6]. Citons quelques exemples : séparation des effets d'oxydation et de recristallisation dans la « recalescence » des laitiers et établissement d'une relation avec les résistances mécaniques des ciments métallurgiques *(fig. 8)*. Mise en évidence du rôle de la phase vitreuse des cendres volantes dans leur activité pouzzolanique. Caractérisation et équilibre entre les différentes formes polymorphiques des silicates de calcium (se référer à l'exposé de Mme Regourd).

L'analyse thermopondérale (A.T.P.) ou thermogravimétrique (A.T.G.) [7]. Cette technique instrumentale présente l'avantage de permettre d'établir le bilan pondéral des réactions étudiées. Cette possibilité de détermination quantitative élargit beaucoup le champ des applications. Nous citerons quelques exemples :

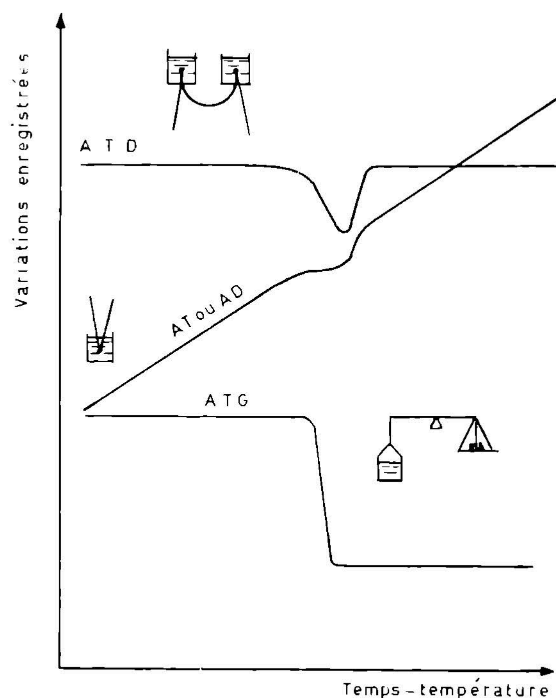
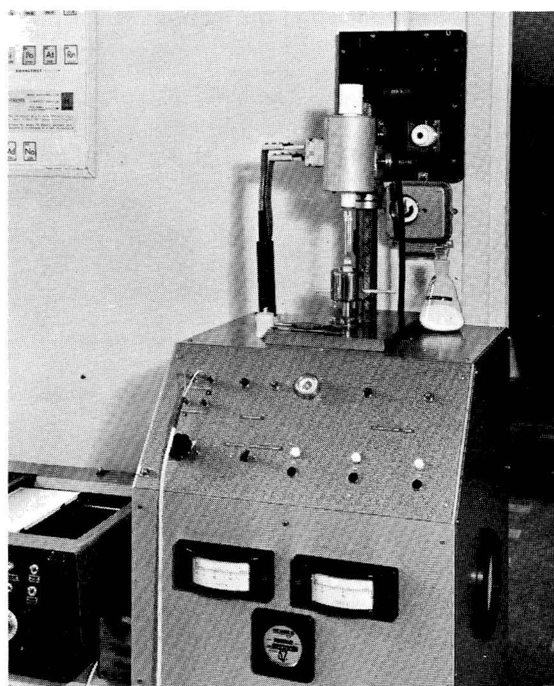
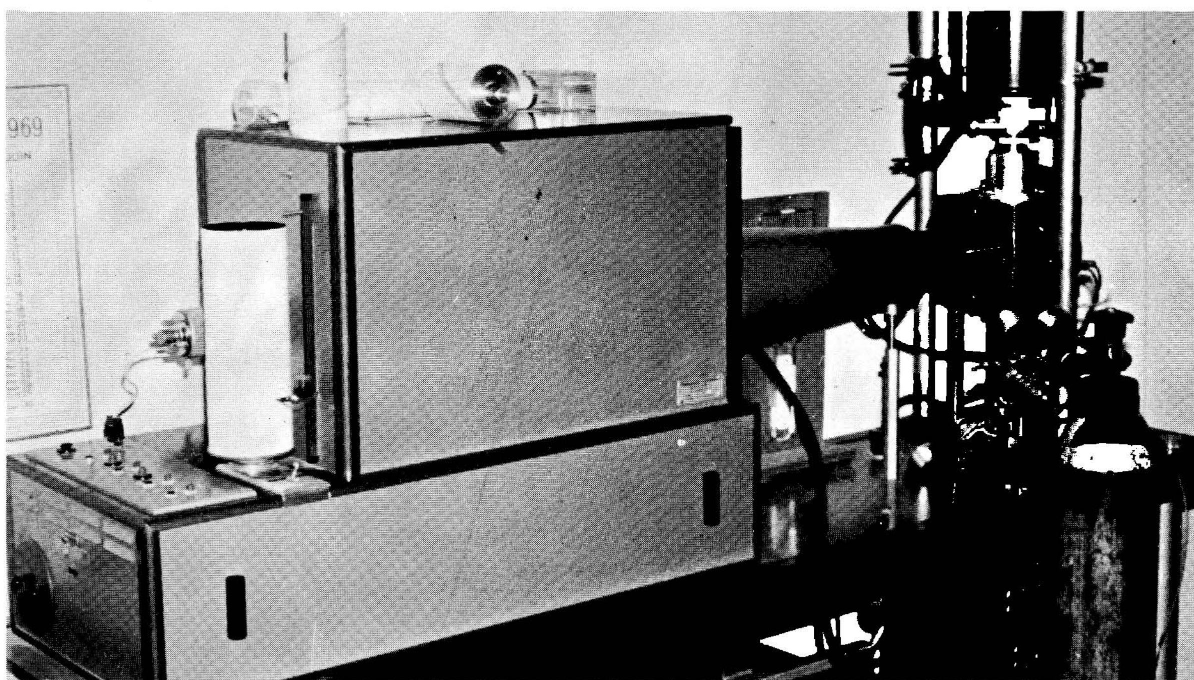


Fig. 7 - Analyse thermique.



Analyse thermique différentielle.



Thermobalance du CERIHL.

— Caractérisation et dosage des phases sulfates (SO_4K_2, SO_4Na_2, SO_4Ca) et de la phase alumino-ferritique en jouant successivement sur une atmosphère d'hydrogène (réduction des sulfates en sulfures et de Fe_2O_3 en Fe) suivie d'une distillation des sulfures alcalins. Puis sur une atmosphère de CO_2 oxydation spécifique du fer en oxyde et enfin sur une atmosphère d'oxygène (oxydation du sulfure de calcium en sulfate) [8].

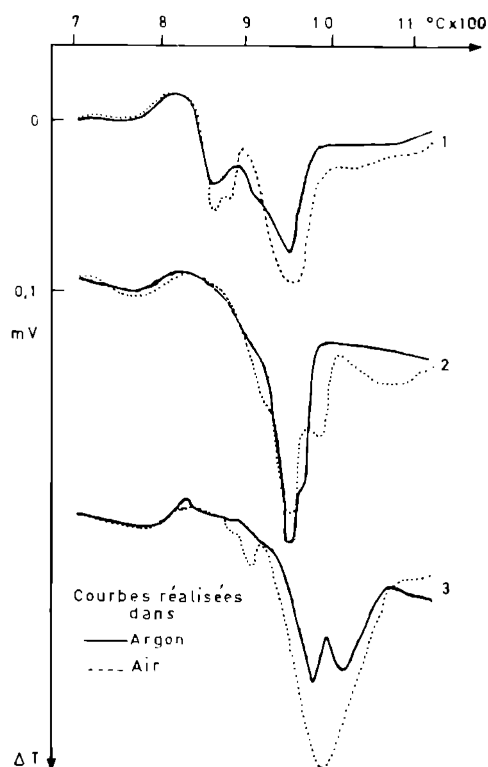


Fig. 8 - Étude des laitiers de haut fourneau par ATD.

	1	2	3
Résistance à la compression 7 jours (kg/ cm²) CLK préparé au laboratoire	140	100	82
Aire du pic de recristallisation dans l'argon (mm²) Laitier du CLK	824	730	650
Aire du pic de recalescence dans l'air (mm²) Laitier du CLK	940	790	1.300

– Caractérisation et dosage du silicate tricalcique dans les clinkers et les ciments finement broyés. Mise en évidence d'une phase nouvelle : la spurrite et synthèse de cette espèce minérale [9].

– Solution complète du problème de la chaux libre [7] c'est-à-dire dosages spécifiques et séparés de CaO et $Ca(OH)_2$ libres *(fig. 9)*.

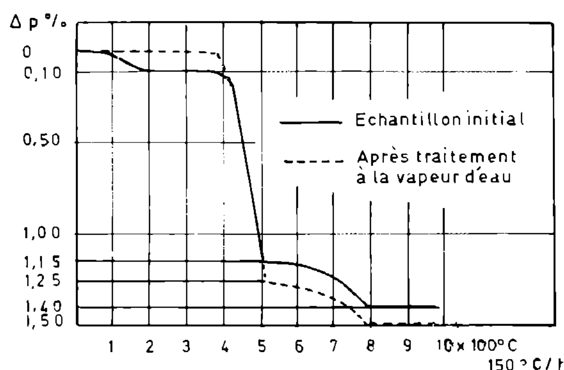


Fig. 9 - Détermination de CaO et $Ca(OH)_2$ libres.

CONCLUSION

Nous pensons que ce court exposé permet de montrer l'intérêt des méthodes thermiques, soit en contrôle de fabrication (laitier, dosage de phases : sulfates, C_3S, chaux libres...) ou d'utilisation (chaleur d'hydratation, rapport, $\frac{CaO}{Ca(OH)_2}$ de la chaux libre...), soit en recherche (polymorphisme, phases nouvelles : spurrite, clinkérisation...).

Un laboratoire moderne doit posséder de ce fait un équipement d'analyse thermique important.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. Alègre. – Publication Technique CERILH, 1961, n° 119.

[2] Sajo-Sipos. – Z KG n° 1, 1968, p. 32-37. Trad. CERLILH, n° 1370.

[3] H.-N. Stein. – J. Appl. Chem. 11.474, 1961.

[4] B. Courtault, P. Longuet. – 36e Congrès Chim. Ind., Bruxelles, 1966.

[5] F. Leclère. – *Rev. Mat. Const.*, n° spécial, octobre 1950.

[6] B. Courtault. – Publication Technique CERILH, n° 140.

[7] P. Longuet. – Publication Technique CERILH, n° 115 et Publication du Ve Symphosium, Tokyo, octobre 1968.

[8] P. Longuet, B. Courtault. – Silicates Indust., n° 2, 28-34, 1962.

[9] B. Courtault. – Publication Technique, n° 158.

Le dosage du gypse et du plâtre dans les ciments par thermogravimétrie

INTRODUCTION

Le sulfate de calcium incorporé dans les ciments sous forme de gypse est destiné à jouer un rôle régulateur au moment de la prise. Au cours du broyage avec le clinker, par suite de l'élévation de température qui dépasse souvent 100 °C, le gypse se déshydrate partiellement pour donner l'hémihydrate ou plâtre.

Selon la thèse habituellement admise par la plupart des spécialistes, l'hémihydrate serait à l'origine de la « fausse prise » des ciments. Il est donc souhaitable de doser celui-ci afin de préciser les conditions d'apparition du phénomène.

A première vue, les méthodes thermiques permettant de déterminer l'eau de constitution des sulfates de calcium, semblent particulièrement appropriées pour ce dosage.

Il est bien évident que l'analyse chimique classique ne permet pas, à partir de la teneur en anhydride sulfurique, de différencier gypse et hémihydrate. De plus cette teneur ne correspond pas au gypse ajouté. En effet, des sulfates alcalino-terreux et des sulfates alcalins (apportés par les cendres des combustibles) sont également présents dans le clinker.

La diffraction de rayons X ne peut être utilisée comme méthode de dosage. En effet, les teneurs en sulfate de calcium sont relativement faibles (généralement inférieures à 5 %) et le seuil de détection est trop élevé (environ 0,5 %) pour séparer les différentes formes.

D'après les renseignements recueillis dans la littérature, il semblerait que le problème du dosage des différentes formes du sulfate de calcium n'ait été abordé jusqu'à présent que sous l'angle de l'industrie du plâtre.

CARACTÉRISATION ET MÉTHODES DE DOSAGE

L'état actuel des connaissances du système $CaSO_4$ - $CaSO_4$, 2 H_2O a fait l'objet d'un vaste travail bibliographique par Wirsching [1]. Les données concernant l'existence, la caractérisation et l'obtention des différentes phases sont confrontées.

D'une manière générale, on distingue :

- *le dihydrate,* phase stable appartenant au système monoclinique, caractérisé en analyse thermique différentielle (ATD) par un double pic endothermique à basse température (160 °C - 190 °C) correspondant à la formation, puis à la déshydratation de l'hémihydrate ;

A. BERNARD
Chef de groupe
des Méthodes Thermiques d'Analyse
Service Chimie
Laboratoire Central

- *l'hémihydrate,* existant sous deux formes α et β, appartenant au système rhomboédrique, caractérisé en ATD par un large pic endothermique vers 180 °C ;
- *l'anhydrite soluble ;*
- *l'anhydrite insoluble.*

Ces deux dernières formes ne présentent pas de pics endothermiques à basse température.

De nombreuses études ont été effectuées par analyse thermique différentielle pour caractériser les différents degrés d'hydratation du sulfate de calcium [2] et [3], mais elles n'ont qu'un caractère purement qualitatif. En effet, l'intensité des pics obtenus dépend de trop nombreux facteurs pour rendre l'ATD quantitative.

Des méthodes de dosage rapide ont été proposées [4] et [5], permettant de déterminer pondéralement par un jeu de déshydratation et d'hydratation sélective les teneurs correspondant aux différentes phases. Ces méthodes ne semblent toutefois pas applicables aux mélanges complexes que sont les ciments.

La thermogravimétrie, qui permet de suivre l'évolution d'un corps chauffé dans des conditions bien déterminées, semble mieux adaptée à ce problème.

Dans le cas du sulfate de calcium hydraté, la thermogravimétrie classique, en ambiance neutre, oxydante ou même réductrice, ne permet pas de différencier le gypse de l'hémihydrate. En effet, le thermogravigramme ne présente qu'une perte continue dans l'intervalle de température 80 °C - 250 °C, zone dans laquelle ces deux corps perdent leur eau de constitution *(fig. 1).*

Keatch [6] a proposé une méthode thermogravimétrique permettant de réaliser la déshydratation du gypse en deux temps :

1°) perte de poids, équivalente au départ d'une molécule et demie d'eau, en maintenant la température à 90 °C - 93 °C ;

2°) perte de poids, équivalente au départ d'une demi-molécule d'eau, entre 93 °C et 160 °C, permettant par suite de déterminer les teneurs respectives en gypse et plâtre.

Les essais effectués selon cette technique avec notre appareillage n'ont pas abouti aux résultats escomptés.

Certains chercheurs [7], préconisent la thermogravimétrie dérivée qui permet de mettre en évidence des phénomènes ou phases non décelés par la thermogravimétrie conventionnelle.

Dans le cadre de la chimie des ciments, Longuet [8] a réalisé un montage thermogravimétrique en atmosphère saturée de vapeur d'eau pour l'étude des réactions de déshydratation.

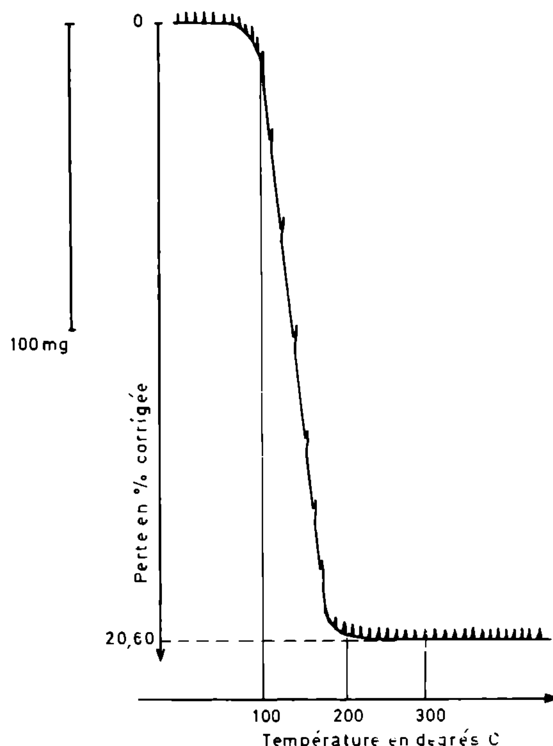


Fig. 1 - Courbe thermogravimétrique de gypse pur - atmosphère oxygène - 150 °C/heure.

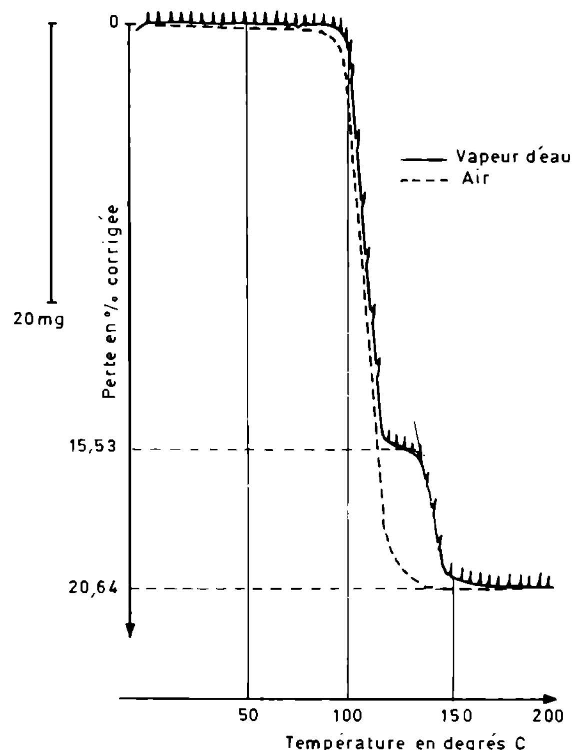


Fig. 2 - Comparaison des courbes thermogravimétriques de gypse pur : atmosphère vapeur d'eau - atmosphère oxygène - 50 °C/heure.

De toutes ces techniques, nous avons retenu la dernière, thermogravimétrie en atmosphère de vapeur d'eau, car elle permet de mettre en évidence et de façon précise, dans un domaine de température bien défini, la formation d'hémihydrate à partir du gypse et de l'estimer pondéralement..

Le thermogravigramme d'un gypse pur réalisé dans ces conditions *(fig. 2)* montre tout d'abord le départ de 1,5 molécule d'eau avec formation de plâtre, puis la déshydratation de ce dernier.

Appareillage

L'appareillage que nous employons est constitué par une thermobalance de type classique (Adamel). La vapeur d'eau, provenant d'une source extérieure, est amenée progressivement dans le tube laboratoire et entraînée par un courant de gaz inerte (azote R par exemple), elle se dégage au voisinage immédiat de l'échantillon. L'excès de vapeur s'échappe ensuite librement à la partie supérieure de l'appareil *(fig. 3)*. Ce montage simplifié diffère quelque peu de celui préconisé par Longuet [8].

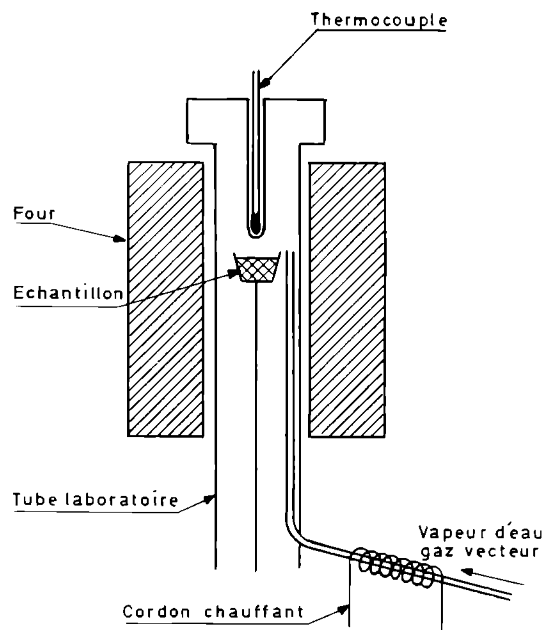


Fig. 3
Schéma du dispositif en vapeur d'eau.

DOSAGE QUANTITATIF DES DIFFÉRENTS DEGRÉS D'HYDRATATION

La courbe thermogravimétrique d'un gypse réalisée en atmosphère de vapeur d'eau *(fig. 2)* présente, du fait de la tension de vapeur, deux départs bien distincts pour des raisons thermodynamiques :

- la première perte entre 90 °C et 130 °C, correspondant au départ d'une molécule et demie d'eau, est due à la transformation complète en hémihydrate ;
- la deuxième perte qui se situe entre 140 °C et 180 °C résulte de la déshydratation de l'hémihydrate précédemment formé.

Le rapport des pertes est, pour le gypse pur, de 3. Toute diminution de ce rapport implique donc la présence d'hémihydrate dans l'échantillon. Il est ainsi possible de doser simultanément ces deux constituants hydratés du sulfate de calcium.

Les travaux effectués sur des mélanges synthétiques :

- de gypse et d'hémihydrate *(tableau 1)*,
- de ciments synthétiques,

ont permis de confirmer les possibilités de dosage à l'aide de cette méthode.

Mélanges synthétiques de clinker et de gypse

Les essais ont été effectués en incorporant à un clinker fraîchement broyé à l'abri de l'air des teneurs variables de 5 % et 10 % environ en gypse pur.

Le thermogravigramme du clinker pur réalisé en atmosphère oxygène ne présente pas de perte de poids appréciable dans l'intervalle de température 20 °C - 180 °C. Ce clinker est donc exempt d'hydrates. De plus, l'analyse chimique indique une teneur en anhydride sulfurique très faible de 0,02 %.

La *figure 4*, concernant un mélange de 90 % de clinker et 10 % de gypse pur montre le départ de 1,5 molécule d'eau entre 100 °C et 130 °C, puis la perte de la demi-molécule restante entre 140 °C et 180 °C. Le rapport des pertes est bien dans la proportion de 3 à 1.

Tableau 1

Mélanges gypse pur et hémihydrate

% de corps purs dans le mélange		% trouvé	
gypse	hémihydrate	gypse	hémihydrate
93,2	5,0	93,0	4,8
88,6	10,0	88,6	10,3
83,6	15,0	83,7	14,8

Les résultats montrent une bonne concordance entre les teneurs théoriquement employées et celles déterminées par l'analyse.

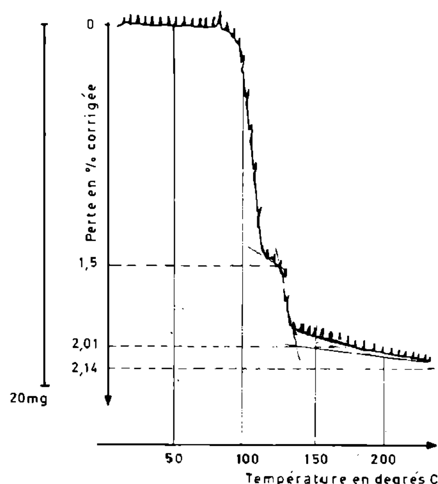


Fig. 4 - Courbe thermogravimétrique d'un clinker avec ajout de gypse pur - atmosphère vapeur d'eau - 50 °C/heure.

Tableau 2

Mélange clinker + gypse		Perte % 1,5 molécule d'eau	Perte % 0,5 molécule d'eau	% gypse	
				trouvé	introduit
95	5	0,74	0,25	4,7	4,9
95	5	0,74	0,26	4,8	4,9
90	10	1,5	0,50	9,6	9,8
90	10	1,55	0,53	9,9	9,9

La détermination de l'anhydrite soluble est effectuée, selon la méthode McAdie [4], par hydratation sélective dans l'alcool éthylique à 80 volumes. L'anhydrite soluble se trouve ainsi hydraté sous forme d'hémihydrate, comme le montre le thermogramme différentiel *(fig. 5)* pic endothermique à 180 °C ; la *figure 6* représente, par comparaison, le thermogramme différentiel du gypse caractérisé par deux pics endothermiques à basse température. Des essais ont permis de vérifier que la ré-hydratation était bien quantitative.

Nous avons modifié la méthode McAdie [4] en ce sens que nous procédons à l'hydratation dans un extracteur de type Soxlhet, de manière à opérer à l'abri de l'air, afin d'éviter soit une hydratation, soit une carbonatation des autres constituants du ciment. L'échantillon est ensuite séché sous vide pour permettre l'élimination de l'alcool.

APPLICATIONS DE LA MÉTHODE A LA DÉTERMINATION DES SULFATES DE CALCIUM HYDRATÉS DANS LES CIMENTS ANHYDRES

Les essais ont porté sur des ciments du commerce de nature et de catégories diverses.

- CPA ciment portland sans constituant secondaire
- CPAC ciment portland aux cendres volantes
- CPAL ciment portland au laitier
- CMM ciment métallurgique mixte
- CPF ciment portland de fer

Les ciments présentant, dans la plupart des cas, une faible perte de poids dans l'intervalle de température 20 °C - 250 °C, nous avons donc été amenés à ajouter au ciment étudié une quantité parfaitement connue de gypse (1 % de gypse pur environ). Le thermogravigramme se trouve de ce fait dilaté et les pertes correspondant aux départs de 1,5 molécule et 0,5 molécule sont mieux mises en évidence.

Par ailleurs, si le ciment présente une teneur en gypse très faible, voire nulle, l'ajout permet de mieux définir ou de préciser le départ de la molécule et demie d'eau attribuée au gypse et, d'après le résultat, d'affirmer la présence ou l'absence de gypse dans le ciment étudié et, le cas échéant, de le doser avec plus de précision.

Nous avons constaté également que les courbes des ciments présentaient une perte de poids constante pour une température bloquée à 70 °C - 80 °C, or le gypse reste stable jusqu'à 85 °C environ.

Le ciment est donc chauffé jusqu'à 75 °C et maintenu à cette température jusqu'à poids constant.

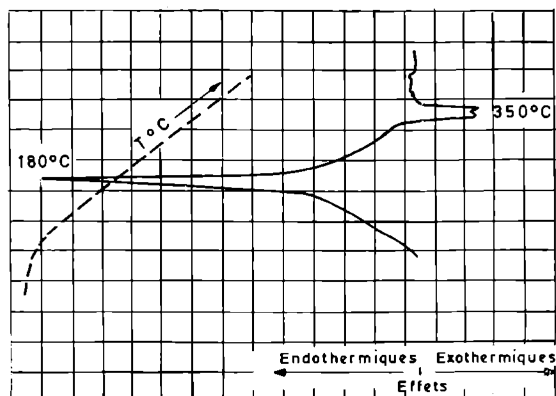
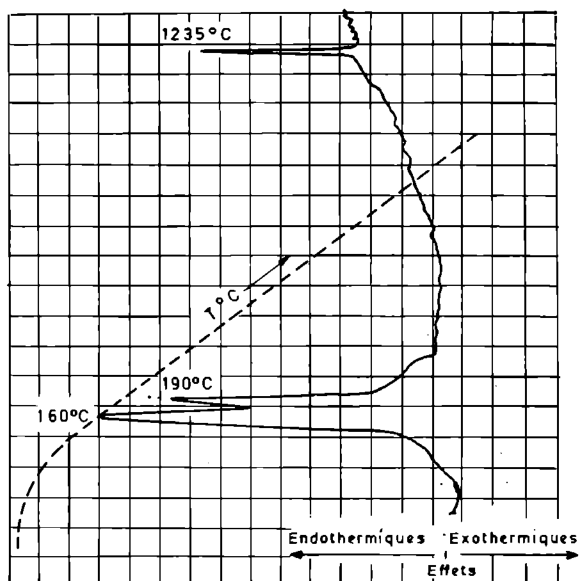


Fig. 5 - Thermogramme différentiel d'hémihydrate de calcium.

Fig. 6 - Thermogramme différentiel de gypse pur.



A ce stade, la vapeur d'eau est amenée progressivement dans l'enceinte de la thermobalance et la montée en température reprise jusqu'à 170 °C environ, puis l'échantillon est maintenu à cette température, pour laquelle la perte correspondant à la demi-molécule d'eau de l'hémihydrate est terminée.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

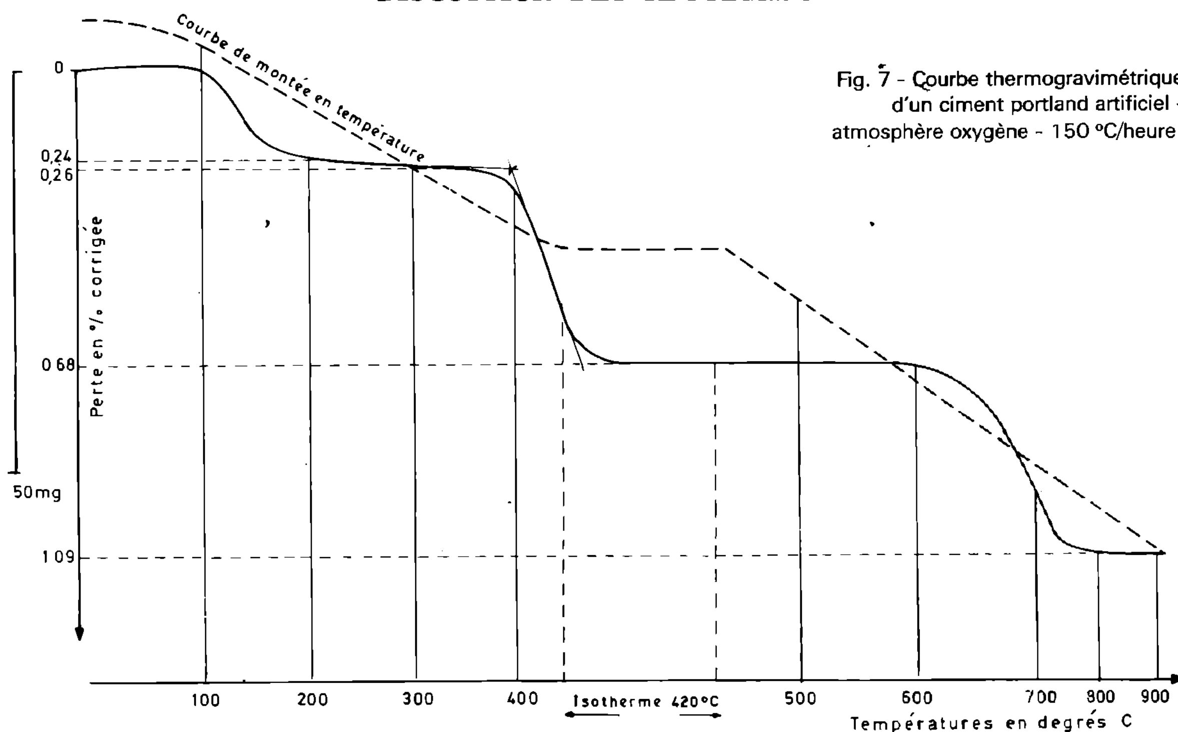


Fig. 7 - Courbe thermogravimétrique d'un ciment portland artificiel - atmosphère oxygène - 150 °C/heure.

Les valeurs trouvées sont rassemblées dans le *tableau 3*. L'examen de ce tableau montre que les ciments étudiés contiennent tous *sans exception* du plâtre, dont la teneur peut s'élever jusqu'à 4,5 %. Dans les deux dernières colonnes de ce tableau, on a confronté les teneurs en anhydride sulfurique obtenues, d'une part, par l'analyse chimique et, d'autre part, calculées à partir des teneurs en gypse et en plâtre. On constate que les teneurs calculées sont généralement nettement inférieures à celles de l'analyse chimique. La différence pourrait être due à l'anhydrite ou aux sulfates alcalins. La présence d'anhydrite soluble, c'est-à-dire réhydratable, recherchée par hydratation sélective à l'alcool à 80 volumes n'a jamais été décelée.

Tableau 3

Échantillons	Perte % correspondant à 1,5 molécule d'eau	Perte % correspondant à 0,5 molécule d'eau	% Gypse $CaSO_4,2\ H_2O$	% Plâtre $CaSO_4,0,5\ H_2O$	% SO_3	
					Calculé à partir des teneurs en gypse et plâtre	Analyse chimique
CPA n° 1	0,14	0,31	0,91	4,19	2,73	2,90
CPA n° 2	0,18	0,15	1,15	1,45	1,33	2,41
CPA n° 3	0,19 0,19 0,18	0,14 0,13 0,12	1,19 1,19 1,15	1,29 1,12 0,97	1,27 1,18 1,06	2,33 2,33 2,33
CPA n° 4	0,13	0,21	0,81	2,74	1,89	2,14
CPA n° 5	néant	0,15	néant	2,42	1,33	1,53
CPAC n° 1	0,10	0,30	0,62	4,35	2,69	2,92
CPAC n° 2	0,06 0,05	0,27 0,25	0,38 0,33	4,03 3,71	2,40 2,20	2,37 2,37
CPAC n° 3	0,27 0,28	0,21 0,20	1,72 1,77	1,93 1,78	1,87 1,80	1,83 1,83
CPAL	0,10 0,09 0,09	0,18 0,20 0,21	0,62 0,57 0,57	2,42 2,74 2,90	1,62 1,78 1,87	2,28 2,28 2,28
CMM n° 1	0,53	0,43	3,39	4,03	3,80	3,82
CMM n° 2	0,05	0,16	0,33	2,25	1,40	1,73
CPF	0,39	0,21	2,48	1,29	1,87	2,34

A titre d'exemple, considérons la *figure 7* représentant le thermogravigramme typique d'un ciment portland artificiel (CPA n° 5 - *tableau 3*) réalisé en atmosphère oxydante. La perte enregistrée à basse température, jusqu'à 200 °C environ, ne permet pas d'affirmer la présence de gypse ou d'hémihydrate.

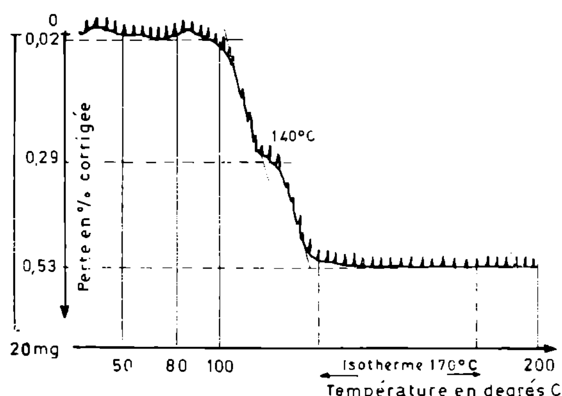


Fig. 8 - Courbe thermogravimétrique d'un ciment portland artificiel avec ajout de gypse pur - atmosphère vapeur d'eau - 60 °C/heure.

Le thermogravigramme en atmosphère de vapeur d'eau, relatif à ce même ciment, auquel il a été ajouté une quantité parfaitement connue de gypse pur (50 mg soit environ 1,60 %) – *fig. 8* – présente entre 100 °C et 140 °C une perte de 0,27 % correspondant au départ de 1,5 molécule d'eau du gypse. Cette perte correspond pratiquement à la perte de la molécule et demie de l'ajout de gypse (0,26 %) ce qui permet de conclure à l'absence de gypse dans le ciment.

La deuxième perte entre 140 °C et 200 °C (0,24 %) concerne la déshydratation d'une part de l'hémihydrate formé à partir de l'ajout de gypse (0,09 % d'eau) et, d'autre part, du plâtre effectivement présent dans le ciment, ce qui conduit à une teneur en hémihydrate de 2,4 %, or ce ciment n'a pas donné lieu au phénomène de fausse prise.

CONCLUSION

La thermogravimétrie en atmosphère de vapeur d'eau est une technique sensible, permettant de doser pondéralement dans les ciments le gypse et le plâtre à partir de leur eau de constitution.

L'étude, effectuée sur des ciments de nature et de catégorie différentes, montre que ces ciments contiennent tous *sans exception* du plâtre ou hémihydrate. Celui-ci est donc la forme principale sous laquelle on rencontre dans les ciments finis le gypse introduit au cours du broyage.

Il ressort de cette étude que, contrairement à ce qui est admis par la plupart des spécialistes, le phénomène de fausse prise constaté avec certains ciments ne peut être attribué au seul fait que le gypse initial se soit transformé partiellement en hémihydrate.

Nous tenons à remercier Mlle Poindefert pour sa contribution à cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

[1] WIRSCHING F. – Die Phasen des Systema $CaSO_4$-$CaSO_4$, 2 H_2O. *Zement Kalk Gips*, 1966, 10, 487-92.

[2] WIEDMANN T. – Differential thermoanalytische Untersuchungen an Gips und Anhydrit. *Zement Kalk Gips*, 1960, 7, 293-302.

[3] BARRIAC P., MURAT M. – Étude et caractérisation des sulfates de calcium semi-hydratés par analyse thermique différentielle et dilatométrique. *Bull. Sté Chim. de France*, 1968, 12, 4772-78.

[4] Mc ADIE H.G., KUNTZE R.A. – Determination of gypsum and its dehydration products in their mixtures. *Res. Stand.*, 1961, 1, 27-9.

[5] FISCHER K.W., GROSCH P., THRANERT P. – Beschleunigte Bestimmung der Hydratstufen des systems $CaSO_4$-H_2O. *Silikattechn*, 1965, 12, 388-90.

[6] KEATCH C.J. – The analysis of gypsum plasters and minerals by thermogravimetry. *J. Appl. Chem.*, 1967, 17, 27-28.

[7] BLANDENET G., DETHEVE J.L., PERON J.P. – Thermogravimétrie et thermogravimétrie dérivée. *Chim. anal.*, 1968, 50, 7, 385-89.

[8] LONGUET P. – Études thermogravimétriques en atmosphère saturée de vapeur d'eau. *33e Congrès de Chimie Industrielle*, Bordeaux, oct. 1961.

Etude des ciments par la spectrométrie infrarouge

LA spectrométrie infrarouge a été mise en œuvre à la Section de Chimie Minérale du L.C.P.C. en janvier 1967 et nous présentons ici les résultats partiels d'études effectuées sur divers matériaux silicatés : sables, argiles et ciments [1, 2, 3, 4].

Nous essaierons dans cet exposé de répondre très succinctement aux trois questions suivantes :

– Qu'est-ce que la spectrométrie infrarouge ?

– Pourquoi peut-elle être utilisée dans une étude des ciments ?

– Comment la méthode apporte-t-elle des informations dans l'étude des ciments ?

QU'EST-CE QUE LA SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE ?

L'absorption

On sait que, dans les structures, les atomes effectuent des mouvements de vibration naturelle à des fréquences de l'ordre de 6.10^{12} Hz à 3.10^{14} Hz, soit à des longueurs d'onde λ de 50 microns à 1 micron qui correspondent à des nombres d'onde σ de 200 cm^{-1} à 10^4 cm^{-1}.

(On a $\lambda = \dfrac{3.10^{14}}{f}$ en microns et $\sigma = \dfrac{10^4}{\lambda}$ en cm^{-1} si λ en microns).

Pour une onde incidente de même fréquence, il pourra donc y avoir résonance et *absorption d'énergie.*

Dans son principe, la spectrométrie infrarouge consiste à étudier, pour une structure, la fréquence des « bandes d'absorption » et leur intensité relative.

La méthode

D'une façon schématique un spectromètre comporte les éléments suivants : la source, le monochromateur, l'analyseur (détecteur, amplificateur et enregistreur).

La source émet dans tout le domaine spectral de 1 à 40 μ (soit 10^4 à 250 cm^{-1}) et la séparation en radiations monochromatiques est faite par le monochromateur (prisme ou réseau).

Pour chacune de ces radiations de longueur d'onde donnée on mesure l'intensité relative de l'énergie absorbée. Au total, on représente le spectre d'absorption infrarouge d'un corps par une courbe $A = f(\lambda)$ ou $A = f(\sigma)$; celle-ci présente des « bandes d'absorption » pour des valeurs données de λ.

A. BARON
Chargé d'Enseignement
I.U.T. de Rennes

La mise en évidence des bandes d'absorption caractéristiques de la substance à analyser nécessite une *préparation* convenable des échantillons, qui a pour but d'éliminer l'absorption parasite du rayonnement (diffusion ou réflexion). Les grains de ciment sont, en général, enrobés de « liants » solides ou liquides transparents au rayonnement ; on peut aussi utiliser des grains déposés par sédimentation sur des cristaux transparents.

POURQUOI LA SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE PEUT-ELLE ÊTRE UTILISÉE DANS L'ÉTUDE DES CIMENTS ?

La méthode permet l'étude d'une part des structures et, en particulier, celle des substitutions dans les réseaux et, d'autre part, des phases mal cristallisées ; c'est le cas de certains constituants des ciments.

Il est clair que la méthode doit apporter des informations dans une étude des ciments *anhydres.*

On sait que l'hydratation des ciments modifie la géométrie des réseaux cristallins et les forces de liaison entre atomes.

Ces deux paramètres structuraux déterminent la position et le profil des bandes d'absorption infrarouge ; la méthode doit, par conséquent, permettre d'analyser les phénomènes *d'hydratation* des ciments.

COMMENT LA SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE APPORTE-T-ELLE DES INFORMATIONS DANS L'ÉTUDE DES CIMENTS ?

La méthode permet d'une part, d'identifier les constituants du ciment portland et, d'autre part, de « suivre » l'hydratation de deux façons en analysant l'évolution dans la structure silicatée (vers 500 - 1000 cm^{-1}), ou en étudiant les hydrates formés (vers 4000 - 1600 cm^{-1}).

Identification des constituants du ciment portland

La spectrométrie infrarouge permet d'identifier les phases présentes dans le ciment : les phases silicatées et alumineuses ainsi que les sulfates.

Les phases silicatées du clinker : C_2S_β et C_3S

Nous donnons sur la *figure 1* les spectres d'absorption caractéristiques d'un clinker portland, du C_2S_β et du C_3S. Lehmann et Dutz [5, 8] ont déjà montré que la bélite et l'alite avaient, dans ce

domaine, le même spectre d'absorption que les phases pures correspondantes. Les bandes à 990 et 930 cm^{-1} permettent de les caractériser ainsi qu'on le montre sur la *figure 1.*

Les phases alumineuses du clinker

Dans le domaine compris entre 900 et 600 cm^{-1}; on observe, sur le clinker, des bandes mal résolues vers 790, 720 et 660 cm^{-1}.

Ces bandes apparaissent très nettement dans le spectre des phases alumineuses obtenues à l'état pur par attaque sélective du clinker à l'acide salicylique.

Dans le *cas d'un premier clinker,* les bandes principales relevées sur la courbe 1 de la *figure 2* sont caractéristiques [9, 10] de l'aluminate tricalcique avec du sodium ou du potassium en solution solide : les bandes à 892, 852, 785 et 722 cm^{-1} permettent d'identifier une solution solide du type : $(CaO)_{9-x}\ (Na_2O)_x\ (Al_2O_3)_3$.

L'identification de la phase alumino-ferritique $C_2(A, F)$ peut être faite à partir des bandes centrées sur 758, 745 et 665 cm^{-1}.

Dans le *cas d'un deuxième clinker,* les bandes qui apparaissent sur la courbe 2 de la *figure 2* permettent d'identifier :

– l'aluminate tricalcique avec, probablement, du fer en solution solide [9] : $C_3[A, F]$ possède les bandes que nous observons à 900, 870, 850, 800-790, 755, 715 et 660 cm^{-1} ;

– la phase alumino-ferritique $C_2[A, F]$.

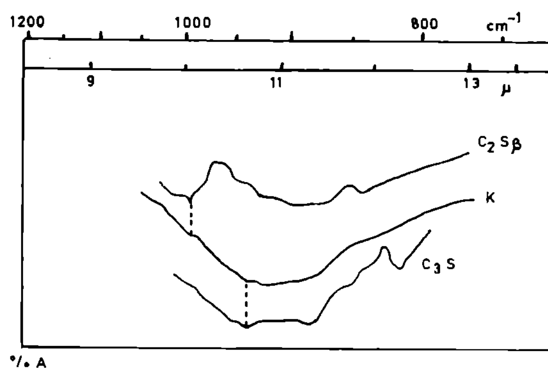


Fig. 1 - Identification du C_2S_β et du C_3S dans un clinker portland.

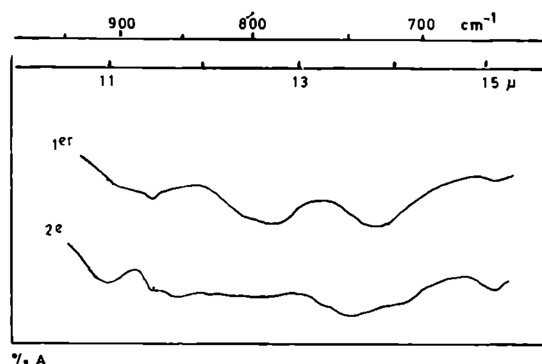


Fig. 2 - Les phases alumineuses de deux clinkers portlands.

Le ciment portland

Nous donnons sur la *figure 3* le spectre obtenu dans le cas d'un ciment portland K. Par comparaison avec la courbe G du gypse, nous voyons apparaître nettement à 1 150, 1 125, 670, 680 et 460 cm^{-1} les bandes SO_4^{--} caractéristiques du gypse. Nous étudierons leur évolution lors de l'hydratation.

Hydratation du ciment portland

Nous étudierons successivement les modifications dans la *structure* des constituants et les *hydrates formés.*

Évolution dans la structure des constituants

Notre étude a porté sur l'hydratation du silicate tricalcique et du ciment portland.

Le silicate tricalcique

Nous donnons sur la *figure 4* le spectre du silicate tricalcique : il présente les bandes caractéristiques de vibration de valence Si–O à 930 et 810 cm^{-1} et celle de déformation Si–O–Si à 520 cm^{-1}.

L'hydratation, durant plusieurs mois, conduit à un gel de tobermorite dont nous donnons le spectre sur la *figure 4* (C_3S + H) : le *déplacement* du maximum d'absorption, depuis 930 jusqu'à 970 cm^{-1}, caractérise la réorganisation dans le squelette cristallin Si–O lors de la prise.

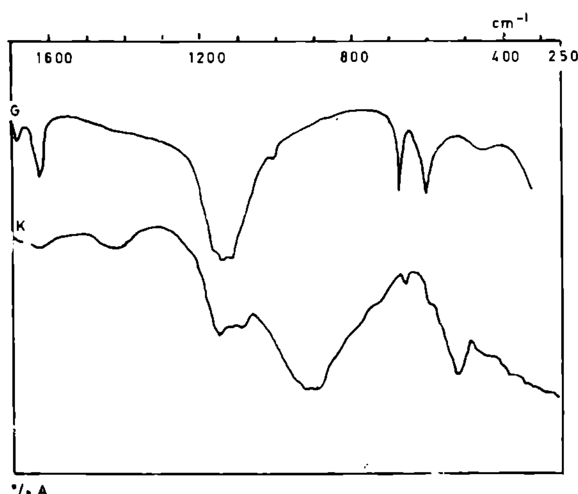


Fig. 3 - Les spectres IR d'un ciment portland (K) et du gypse (G).

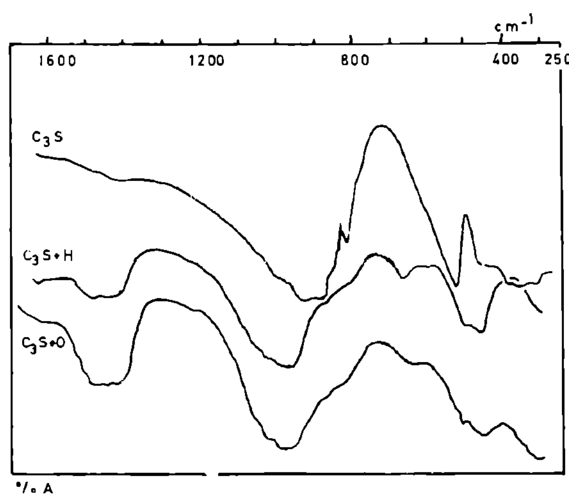


Fig. 4 - Les domaines de vibration de valence Si – O et de vibration de déformation Si – O – Si dans le C_3S, le C_3S hydraté et le C_2S deutérié.

Ce déplacement est également observé lors de la deutériation et les 3 bandes observées à 650, 500 et 460 cm^{-1} dans (C_3S + H) et inchangées dans (C_3S + D) doivent être attribuées aux vibrations Si–O du squelette cristallin.

Le ciment portland

Nous avons reporté sur la *figure 5* l'évolution du spectre d'un ciment portland lors de la prise. Les échantillons correspondent à des pâtes de ciment ayant un rapport eau/ciment de 1/3 et qui ont été hydratées 5 mn, 1 h, 5 h, 7 h, 17 h, 24 h, 120 h. Au temps déterminé, l'eau en excès dans la pâte est éliminée par extraction à l'alcool suivie d'une évaporation sous vide ou par chauffage à 50-60 °C.

Pour des temps d'hydratation supérieurs à 17 h, on observe le net *déplacement* du maximum d'absorption de 930 à 970 cm^{-1} caractéristique de l'hydratation du C_3S.

Les bandes des *sulfates* à 1 150, 1 125, 670, 600 et 460 cm^{-1} évoluent lors de l'hydratation car le *gypse* réagit avec la phase de l'aluminate tricalcique pour former l'*ettringite*.

Pour des temps de prise supérieurs à 7 h, les bandes du gypse ont disparu. Il convient de noter ici que les bandes observées sur la *figure 5* à 520 et 460 cm^{-1} correspondent à des vibrations Si–O.

On sait que les ciments se *carbonatent* très facilement à l'air ambiant et l'on observe toujours sur les ciments hydratés les composantes les plus intenses des vibrations CO_3^{--} à 1 470-1 430 cm^{-1} et parfois aussi les bandes faibles à 870 et 710 cm^{-1}.

Pour tenter de préciser ce phénomène, nous avons étudié la carbonatation du silicate tricalcique en cours d'hydratation. Après plusieurs mois, on observe *(fig. 6)* les 3 bandes des carbonates et la bande relevée à 1 160 cm^{-1} pourrait bien être la bande principale du gel de silice qui se serait formé lors de l'altération de la tobermorite.

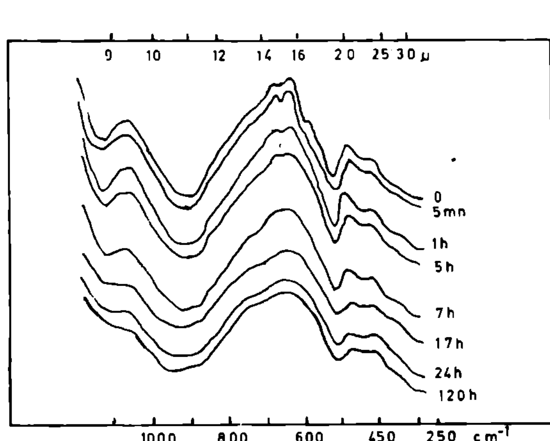


Fig. 5 - Évolution des bandes d'un ciment portland au cours de la prise.

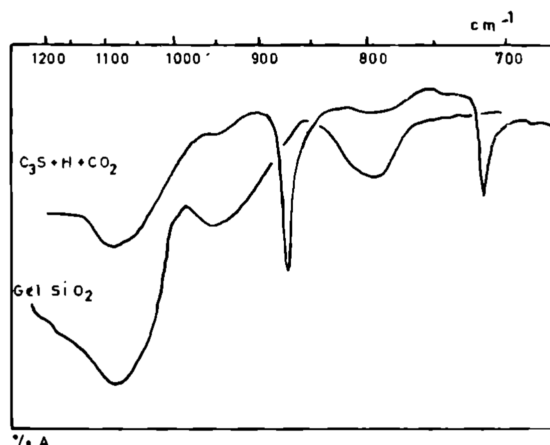


Fig. 6 - Étude de la carbonatation : spectres du C_3S hydraté et carbonaté et du gel de silice.

Étude des hydrates formés

Étude du ciment portland

Nous avons représenté sur la *figure 7* les spectres obtenus plus spécialement dans le domaine 5 000-3 000 cm^{-1} qui permet de caractériser les mouvements de vibration de valence ν_{OH}

Les bandes observées à 3 670 et 3 420 cm^{-1} sur le ciment sec *(fig. 7,* courbe 1) correspondant aux vibrations ν_{OH} de l'eau du gypse. Les bandes δ_{OH} de l'eau du gypse apparaissent à 1 630 et 1 670 cm^{-1}.

La *courbe 2* est celle d'un *ciment hydraté* plusieurs mois : on observe deux bandes à 3 670 et 3 470 cm^{-1}, elles correspondent respectivement aux vibrations ν_{OH} de la chaux formée lors de l'hydratation et vraisemblablement au silicate calcique hydraté.

Les bandes ν_{OH} de l'eau du gypse ont disparu dans le ciment hydraté en même temps que les bandes SO_4^{--} caractéristiques de ce sulfate qui n'apparaissent plus à 1 100 cm^{-1} (bande ν_3 de SO_4^{--}) à 600 (bande ν_4 de SO_4^{--}) ni à 460 cm^{-1} (bande ν_2 de SO_4^{--}).

La préparation d'une pâte de ciment avec D_2O met en évidence *(fig. 7,* courbe 3*)* les 2 bandes caractéristiques des vibrations ν_{OD} de la chaux $Ca(OD)_2$ vers 2 680 cm^{-1} et du silicate calcique deutérié vers 2 600 cm^{-1}.

Étude du silicate tricalcique

Pour tenter de préciser les résultats obtenus dans le domaine des vibrations de valence ν_{OH}, nous avons étudié le silicate tricalcique pur car il correspond à la phase principale du ciment portland.

1° Nous donnons, sur la *figure 8,* le spectre du silicate tricalcique hydraté dans sa quasi-totalité, après plusieurs mois en présence d'un excès d'eau.

La bande à 3 670 cm^{-1} correspond à la chaux ainsi qu'on le montre sur la *figure 8.*

Le doublet observé à 2 940-2 840 cm^{-1} est caractéristique de la tobermorite selon Ya I. Riskin et collaborateurs [11, 12]. Il convient de souligner que ce doublet est mis en évidence pour des préparations dans une huile fluorée ne présentant aucune absorption à cette fréquence, à la différence du KBr qui peut avoir une absorption vers 2 900 cm^{-1} et qui serait due à des impuretés introduites dans le KBr ainsi que l'a déjà souligné Hunt [13].

2° On observe également des bandes ν_{2OH} vers 1 630 cm^{-1}. Le chauffage prolongé jusqu'à des températures de 100-110 °C permet d'éliminer simultanément le doublet à 2 940-2 840 cm^{-1} et la bande à 1 630 cm^{-1}. Il s'agirait donc d'une eau moléculaire qui s'élimine à ces températures relativement basses.

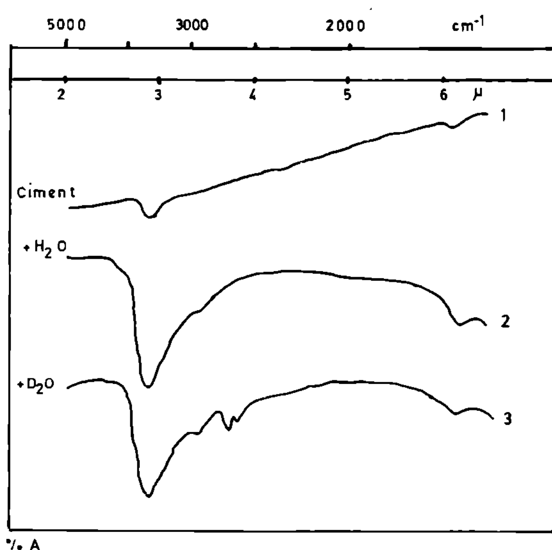


Fig. 7 - Étude des produits d'hydratation du ciment : les bandes de vibration de valence dans le cas du ciment hydraté et deutérié.

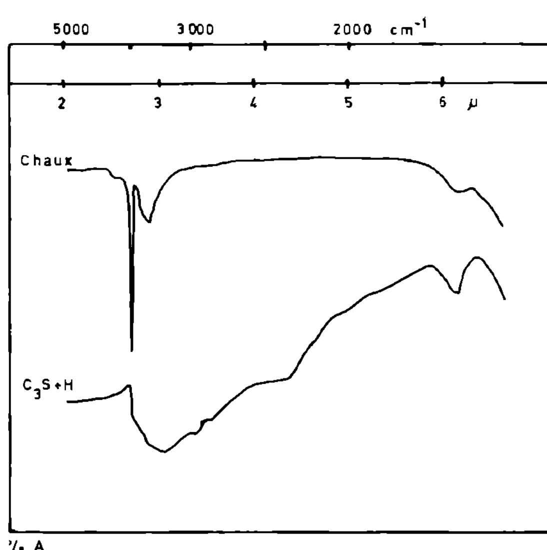


Fig. 8 - Étude de l'hydratation du silicate tricalcique. Le spectre de la chaux.

CONCLUSION

La spectrométrie infrarouge est donc une méthode de choix pour l'étude des ciments et de leur hydratation.

D'une part, elle permet l'identification des phases et l'analyse des modifications de structure lors de l'hydratation. L'importance des résultats obtenus par la spectrométrie infrarouge est liée au fait qu'elle permet d'étudier les phases mal cristallisées que l'on rencontre en chimie du ciment.

D'autre part, la méthode donne des informations sur la nature des liaisons de l'eau avec le réseau cristallin et elle permet de distinguer les diverses formes d'eau moléculaire et hydroxylique présentes dans les hydrates formés lors de la prise des ciments.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BARON A. – *Acad. Sciences*, Paris, janvier 1968, 266, C, 49-50.

[2] BARON A. – *Bull. J. Soc. Fr. Céramique*, oct. 1968, 81, 73-78.

[3] BARON A. – *Rapport de recherche du L.C.P.C.*, n° 2, février 1969.

[4] BARON A., SIERRA R. – Méthodes physiques d'analyse (G.A.M.S.), déc. 1968, 4, 412-418.

[5] LEHMANN H., DUTZ H. – Tonind. Zeit. Zbl., 1959, 83, n° 10, 219-238.

[6] LEHMANN H., DUTZ H. – Silicates Indus., déc. 1960, 559-566.

[7] LEHMANN H., DUTZ H. – Chemistry of Cement, *Proc. 4th Intern. Symp.*, Washington, 1960, 1, 513-518.

[8] LEHMANN H., DUTZ H. – Tagungs Berichte der Zement Industrie, Garmisch, 1960, 19, 23-45.

[9] TARTE P. – Silicates industriels, 1966, 343-352.

[10] TARTE P. – *Rev. Chim. Min.*, 1964, 1, 425-438.

[11] RISKIN Ya Y., STAVITSKAYA G.P. – Optica i Spektroskopiya, 1960, 8, 606-613.

[12] RISKIN Ya Y., STAVITSKAYA G.P., TOROPOV N.A. – Zh. Neorg. Khim., 1960, 5, 2727-2734. (Cf. aussi W. EITEL, Silicates Science, Academic Press, vol. I, 1965, 39-42.)

[13] HUNT C.M. – Thèse Univ. de Maryland, 1959.

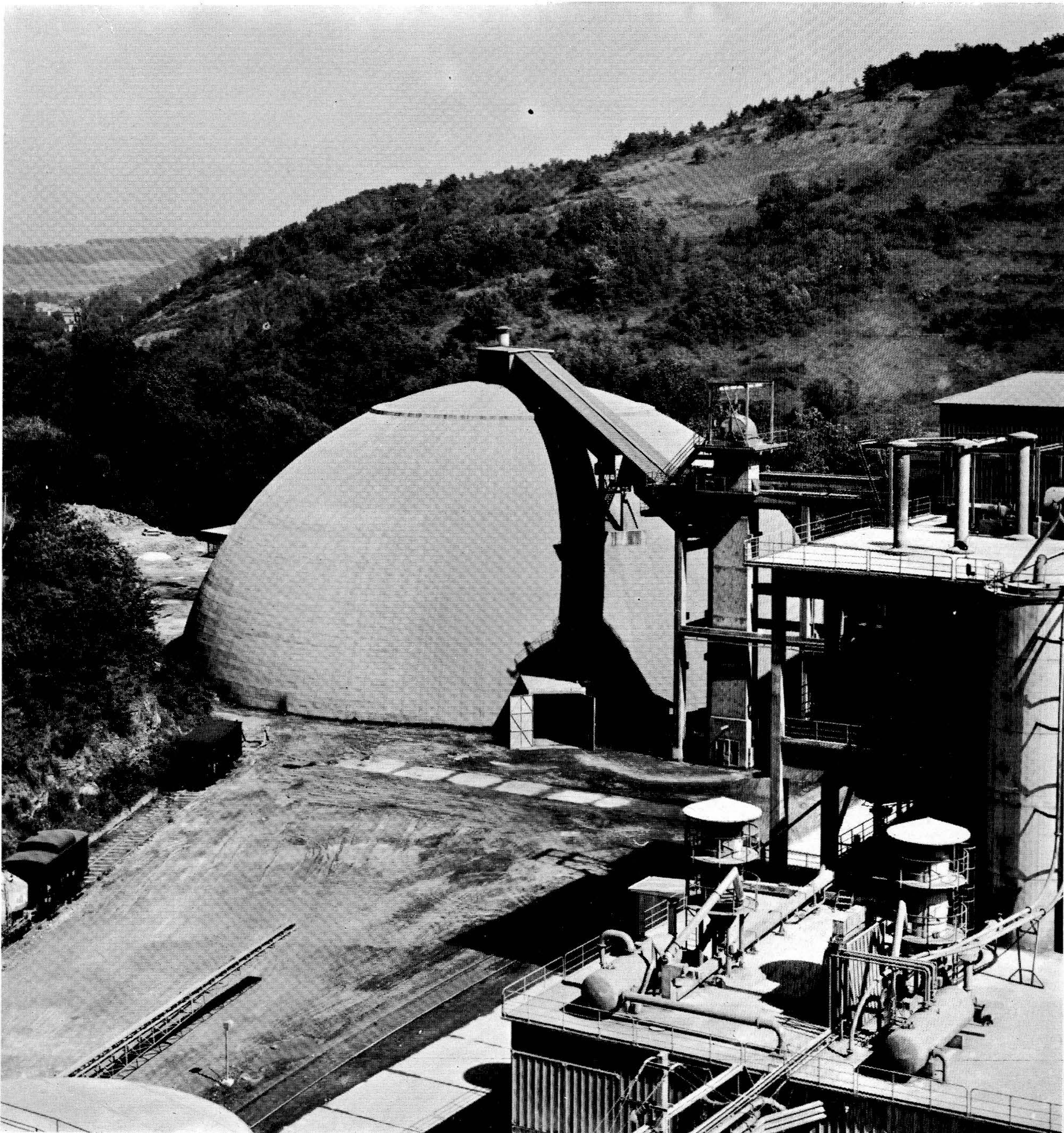
Normalisation et réglementation des ciments

Ch. PAREY
Ingénieur des Ponts et Chaussées
Chef du Département des Bétons et Métaux

Laboratoire Central

R. LEZY
Chef de Service du Cadre
Département des Bétons et Métaux

Laboratoire Central



,e ciment est l'un des premiers produits industriels ayant fait l'objet d'une réglementation, l'une normalisation et d'un contrôle permanent. ,a commission des Chaux et Ciments a été crée n 1902. L'arrêté prescrivant l'établissement l'une liste des ciments « prise mer » date du 7 février 1906 et les premières normes concernant les ciments ont vu le jour en 1930.

,a réglementation et la normalisation des iments peuvent paraître assez complexes. Elles e paraissent d'autant plus que la France est probablement le pays où la variété des ciments est a plus grande. La généralisation de l'emploi le ciments contenant des laitiers ou des cendres olantes est l'une des causes principales de ette diversification, justifiée très largement par intérêt économique que représente la valorisation de sous-produits de la sidérurgie ou de a production d'énergie.

'récisons tout de suite la terminologie :

- la normalisation est l'ensemble des règles découlant des normes de l'Association française de normalisation (AFNOR) tant pour les spécifications de produits que pour les essais,
- la réglementation est l'ensemble des spécifications contenues dans les textes administratifs, en particulier dans les cahiers des prescriptions communes (CPC) et dans les circulaires ministérielles.

Normalisation

Jne norme peut être soit :

° *Homologuée.* Elle l'est par arrêté ministériel ublié au *Journal officiel*, après enquête publique et vérification de non-opposition de la part les départements ministériels intéressés.
,e décret du 24 mai 1941 prescrit que « l'introduction des normes homologuées ou la mention xplicite de leur application est obligatoire dans es clauses, spécifications et cahiers des charges les marchés passés par l'État, les départements, es communes, etc. ».

2° *Enregistrée.* Elle l'est par décision du Commissaire à la Normalisation. La référence à la norme enregistrée ne s'impose pas dans les marchés publics.

3° *Expérimentale.* Elle est publiée sur décision du Directeur général de l'AFNOR et n'a qu'un caractère transitoire.

4° *Fascicule de documentation.* Il est publié sur décision du Directeur général de l'AFNOR, pour son caractère descriptif ou informatif plutôt que pour son caractère normatif.

Les normes actuellement en vigueur, dans le domaine des ciments sont énumérées dans le *tableau I.*

Le *tableau II* donne les principales conditions techniques exigées par les normes. Sans commenter en détail cet ensemble de normes, il paraît nécessaire d'attirer l'attention sur un certain nombre de points.

MARQUAGE ET ÉTIQUETTAGE

La norme NF P 15-300 contient des prescriptions qui sont très bien respectées en ce qui concerne la livraison en sacs, mais qui ne le sont généralement pas pour les livraisons en vrac. Or, sur les chantiers de Travaux Publics, ce dernier mode de livraison a à peu près totalement supplanté la livraison en sacs.

– l'article 1.13 prescrit que l'inviolabilité des conteneurs, qu'ils soient indépendants ou fixes sur un véhicule, doit être assurée, *à chaque orifice* par un lien portant plomb et étiquette,
– l'étiquette (cadre de 4,5 × 7,5 cm) doit porter les indications normalisées (art. 1.21) c'est-à-dire :
  - la dénomination,
  - la classe de résistance,
  - la marque NF - VP ou VP suivant le cas,
  - éventuellement des indications relatives à l'incorporation de sels solubles ou à l'emploi d'agents de mouture, aux propriétés hydrauliques des cendres, etc.

Tableau I

N° DE LA NORME AFNOR HOMOLOGUÉE	DATE	DÉSIGNATION	DÉSIGNATION ABRÉGÉE	OBSERVATIONS
NF P 15-101	10-64	Vocabulaire.		En révision.
NF P 15-300	3-67	Clauses et conditions générales.		En révision.
NF P 15-302	10-64	Ciments portlands - sans constituants secondaires. - au laitier. - aux cendres. - à la pouzzolane naturelle. - au laitier et aux cendres. - au laitier et à la pouzzolane naturelle.	CPA CPAL CPAC CPAZ CPALC CPALZ	Additif enregistré de mars 67 En révision.
NF P 15-303	10-64	Ciments portlands de fer.	CPF	Additif enregistré de mars 67.
NF P 15-304	10-64	Ciments de haut fourneau.	CHF	Additif enregistré de mars 67.
NF P 15-305	10-64	Ciments de laitier au clinker.	CLK	Additif enregistré de mars 67.
NF P 15-306	10-64	Ciments de laitier à la chaux.	CLX	
NF P 15-307	10-69	Ciments à maçonner.	CM	
NF P 15-308	10-64	Ciments naturels.	CN	En révision.
NF P 15-309	10-64	Liants à maçonner.	LM	Annulée le 23-9-69.
NF P 15-310	10-69	Chaux hydrauliques naturelles.	XHN	
NF P 15-311	10-64	Ciments métallurgiques mixtes.	CMM	Additif enregistré de mars 67.
NF P 15-312	10-69	Chaux hydraulique artificielle.	XHA	Nouvelle norme.
NF P 15-313	10-64	Ciments sursulfatés.	CSS	Additif enregistré de mars 67.
NF P 15-350	10-64	Commentaires généraux communs aux normes de liants hydrauliques.		Fascicule de documentation.
NF P 15-401	7-63	Technique des essais - Prescriptions générales.		
NF P 15-402	7-63	Technique des essais - Pâte normale.		
NF P 15-403	7-63	Technique des essais - Sable normal et mortier normal.		
NF P 15-411	8-60	Technique des essais - Malaxeur.		
NF P 15-412	8-60	Technique des essais - Appareil à chocs.		
NF P 15-413	8-60	Technique des essais - Moules pour éprouvettes prismatiques et accessoires.		
NF P 15-414	8-60	Technique des essais - Appareil de Vicat et moule tronconique.		
NF P 15-431	7-63	Technique des essais - Essai de prise.		
NF P 15-431	5-64	Technique des essais - Essai de prise.		
NF P 15-432	7-63	Technique des essais - Essai d'expansion à froid et à chaud.		En révision.
NF P 15-433	7-63	Technique des essais - Essai de retrait et de gonflement.		
NF P 15-434	8-60	Technique des essais - Essai de fissurabilité.		Fascicule de documentation.
NF P 15-442	3-67	Mesure de la surface spécifique par le perméabilimètre de Blaine.		
NF P 15-443	3-60	Flourométrie.		
NF P 15-451	7-63	Technique des essais - Essais mécaniques (flexion et compression).		
NF P 15-461	5-64	Essais chimiques.		
NF P 15-462	10-64	Essai de pouzzolanicité.		Fascicule de documentation.

Finalement, un conteneur doit comporter une identification semblable à celle portée sur un sac.

De même les lettres de voiture et bons de livraison doivent comporter ces diverses indications. Cela n'est généralement pas respecté : combien de bons de livraison sont libellés « transport de 20 tonnes de ciment ».

Les maîtres d'œuvre doivent faire respecter ces clauses. En effet, il est indispensable que l'identification du produit transporté en vrac soit sûre. De plus, la présence des plombs et des étiquettes engage la responsabilité et la garantie du fabricant ou du distributeur.

ADDITIFS ENREGISTRÉS AUX NORMES P 15-302 A P 15-313 - AGENTS DE MOUTURE

Le *tableau I* fait apparaître une série d'additifs enregistrés en mars 1967. Ils concernent la possibilité d'utiliser des *agents de mouture* destinés à faciliter le broyage des ciments.

Les agents de mouture sont des corps tensio-actifs pulvérisés dans le broyeur à très faible dose (de l'ordre du 1/10 000). L'emploi de ces corps permet d'éviter, en partie, la réagglomération des particules pendant le broyage. Les avantages des agents de mouture sont les suivants :

- diminution (dans une certaine mesure) de l'énergie nécessaire pour obtenir une finesse déterminée ;
- amélioration de la granularité des ciments (courbe plus serrée : la proportion d'éléments ultra-fins semble diminuée) ;
- fluidité plus grande du ciment. Les transferts par air pulsé en sont facilités et le mottage ou la formation de voûtes dans les silos deviennent très peu fréquents.

Les agents de mouture ne semblent pas provoquer de modifications des caractéristiques des ciments. Toutefois, des augmentations du retrait peuvent être notées lorsqu'il y a surdosage du produit.

D'après les indications contenues dans les additifs enregistrés, l'utilisation des agents de mouture doit répondre à certaines prescriptions :

- la dose maximale est fixée à 5/10 000 ;
- les produits doivent être agréés par le CERILH (Centre d'études et de recherches de l'industrie des liants hydrauliques) ;
- le nom des produits et leur dosage doit être communiqué aux utilisateurs*.

Nous reviendrons sur cette question, à propos de la réglementation de l'emploi des ciments.

DISTINCTION ENTRE PRODUIT D'ADDITION ET ADJUVANT

La norme P 15-101 distingue :

- *les produits d'addition*** qui peuvent être :
    - des produits insolubles, incorporés en faible proportion, destinés par exemple à faciliter le broyage (kieselguhr ou bentonite, par exemple) ;
    - des sels solubles (sulfates ou chlorures) ajoutés pour modifier certaines caractéristiques du ciment : vitesse de prise et de durcissement par exemple ; c'est le cas du chlorure de calcium ajouté à certains ciments CLK.
- *les adjuvants :* produits ajoutés au moment de l'emploi, pour renforcer ou atténuer certaines caractéristiques du béton (ou pâte pure ou mortier). La proportion d'adjuvant est inférieure à 5 % du poids du ciment.

Un commentaire non homologué indique qu'il est possible d'ajouter un adjuvant au ciment en usine sur demande particulière d'un maître d'œuvre. Dans ce cas le liant est considéré comme étant « hors norme ».

Le fascicule 3 du CPC interdit une telle pratique.

Nous verrons également que, pour des ciments particuliers, (liants pour enduits tels que liants à maçonner ou ciments à maçonner), des modifications en cours d'approbation permettent d'ajouter en usine des adjuvants, en particulier des entraineurs d'air.

* Actuellement, il semble que le seul agent de mouture utilisé industriellement soit le produit HEA2 fourni par la Sté DAREX.

** Il est probable que dans la nouvelle rédaction de la norme P 15-101, les agents de mouture décrits précédemment, feront l'objet d'une classification séparée, n'étant pas considérés comme produits d'addition.

TABLEAU RÉCAPITULATIF DES CONDITIONS TECHNIQUES

(Extrait du fascicule de documentation de

NORME NF	DÉNOMINATION	SYMBOLE		RÉSISTANCES MINIMALES GARANTIES (en bars) à 7 et à 28 jours éventuellement à 2 jours	PARTIES de laitier ou de constituant secondaire (*)
P 15-302	Ciments portlands	CPA	250 325	160-250 210-325	Néant
		CPAL CPAC CPAZ CPALC CPALZ	250 325	160-250 210-325	N = 15 ± 5
		CPA	400	160-315-400	Néant
		CPAL CPAC CPAZ CPALC CPALZ	400	160-315-400	N = 7,5 ± 2,5
		CPA	500	200-355-500	Néant
P 15-303	Ciments portlands de fer	CPF	250 325	160-250 210-325	N = 30 ± 5
P 15-311	Ciments métallurgiques mixtes	CMM	250 325	160-250 210-325	N = 50 ± 5
P 15-304	Ciments de haut fourneau	CHF	250 325	160-250 210-325	N = 70 ± 5
P 15-305	Ciments de laitier au clinker	CLK	250 325	160-250 210-325	N ⩾ 80
P 15-313	Ciments sursulfatés	CSS	325 400	210-325 315-400	N = 80 environ (**)
P 15-306	Ciments de laitier à la chaux	CLX	100 160	50-100 100-160	N ⩾ 70
P 15-307	Ciments à maçonner	CM	160 250	100-160 160-250	N ⩽ 50 % des constituants actifs
P 15-308	Ciments naturels	CN		100-160	Néant
P 15-309	Liants à maçonner	LM		50-100	
P 15-310	Chaux éminemment hydrauliques	XEH XEH	60 100	30- 60 50-100	N ⩽ 40 (***)
	Chaux hydrauliques lourdes	XH		10- 30	

(*) Dans le cas des ciments portlands.
(**) A titre indicatif.
(***) Dans le cas d'emploi de laitier à titre d'améliorant.
(****) Dans le cas de ciment portland aux cendres de houille, la condition suivante doit en outre être remplie : CPAC 250 et 325 : T ⩾ 7,5 – CPAC 400 : T ⩾ 4.

Nota : A la suite des homologations d'octobre 1969, les modifications suivantes sont à apporter à ce tableau :
1) norme P 15-307 Ciments à maçonner (CM) :
- la proportion admissible d'inertes passe de 35 % à 50 %,
- l'addition en usine d'un entraîneur d'air agréé par le Ministère de l'Équipement et du Logement est autorisée, mais doit être mentionnée dans les indications normalisées.

2) norme P 15-309 Liants à maçonner (LM) Annulée.
3) norme P 15-310 Chaux hydrauliques naturelles XHN, remplaçant la norme de même indice d'octobre 1964 : chaux hydrauliques (XEH ou XH) : Le terme « chaux hydrauliques naturelles » (XHN) remplace les anciens termes : chaux hydraulique, chaux éminemment hydrauliques (XEH), chaux hydrauliques lourdes (XH).

EXIGÉES PAR LES NORMES DE LIANTS HYDRAULIQUES
(AFNOR FD P 15-350 d'octobre 1964)

PRODUITS D'ADDITION		POURCENTAGE					ESSAIS D'EXPANSION A FROID ET A CHAUD
Sels solubles	Autres produits d'addition	TAUX D'INSOLUBLES T	SO_3	MgO	CaO TOTALE	PERTE AU FEU	Expansion ⩽ 3 mm Temps d'immersion
Interdits	Interdits	T ⩽ 3	⩽ 3,5	⩽ 5		⩽ 4	
Interdits	Interdits	T ⩽ 3 T ⩽ 19 (****) T ⩽ 19 T ⩽ 12,5 T ⩽ 12,5	⩽ 3,5	⩽ 5		⩽ 4 ⩽ 6,5 ⩽ 6,5 ⩽ 5,5 ⩽ 5,5	
Interdits	Interdits	T ⩽ 3	⩽ 3,5	⩽ 5		⩽ 4	
Interdits	Interdits	T ⩽ 3 T ⩽ 11 (****) T ⩽ 11 T ⩽ 8 T ⩽ 8	⩽ 3,5	⩽ 5		⩽ 4 ⩽ 5 ⩽ 5 ⩽ 4,75 ⩽ 4,75	
Interdits	Interdits	T ⩽ 3	⩽ 3,5	⩽ 5		⩽ 4	
Interdits	⩽ 3	T ⩽ 3	⩽ 3,5			⩽ 5	
⩽ 1	⩽ 3	T ⩽ 3	⩽ 3,5		⩽ 58	⩽ 5	3 heures à 100 °C
⩽ 1	⩽ 3	T ⩽ 3	⩽ 3,5		⩽ 55	⩽ 5	
⩽ 1	⩽ 3	T ⩽ 3	⩽ 5		⩽ 50	⩽ 5	
Interdits	Interdits	T ⩽ 3	> 5		< 50		
		T ⩽ 3	⩽ 5				
		T ⩽ 35	⩽ 3,5				
Interdits	⩽ 3	T ⩽ 4	⩽ 5				
		T ⩽ 50					3 heures à 100 °C et 7 jours à 20 °C
	Interdits	T ⩽ 30	CaO libre ⩾ 10 %	masse volumique (g/dm³)	650 à 900		3 heures à 100 °C et 7 jours à 20 °C
					600 à 750		3 heures à 50 °C et 7 jours à 20 °C

Un commentaire homologué indique que ces liants conviennent particulièrement aux travaux de maçonnerie et d'enduits. Les chaux hydrauliques naturelles comprennent trois classes de résistances : 30, 60 et 100 bars.
Deux autres commentaires non homologués prévoient :
- qu'une chaux dont les résistances à 7 et 28 jours sont inférieures respectivement à 10 et 30 bars peut être qualifiée d'hydraulique à condition de faire suivre ce mot de « légère »,
- qu'une chaux sans addition étrangère autre que la réintroduction éventuelle des grappiers peut être qualifiée de « pure », ce qualificatif comportant la garantie de l'absence de toute addition.

4) Norme NF 15-312 « chaux hydrauliques artificielles » (XHA) (norme nouvelle) :
Il s'agit de liants dont les éléments actifs essentiels sont semblables à ceux des ciments portlands mais dont les autres éléments sont choisis de façon à obtenir une grande plasticité, une faible fissurabilité et des résistances mécaniques moyennes. Ils conviennent particulièrement aux travaux de maçonnerie et d'enduit (commentaire non homologué).
Ils peuvent, dans les mêmes conditions que les ciments à maçonner, comporter un entraîneur d'air. Le début de prise ne doit pas se manifester avant trente minutes, l'expension à chaud doit être inférieure à 3 mm. Deux classes de résistances sont prévues 60 et 100 bars. La proportion d'inertes doit être inférieure à 60 %, la teneur en SO_3 ne doit pas dépasser 3,5 % de la masse des constituants actifs.

ESSAI DE FISSURABILITÉ

Cet essai, défini par le fascicule de documentation FD-P 15-434, rend compte, en principe, du résultat de la course contre la montre que se livrent la résistance à la traction et le retrait d'une pâte pure de ciment. Il lui est reproché de donner des résultats assez dispersés et d'être plus caractéristique de la vitesse d'évaporation de l'eau dans la pâte, que des paramètres cités plus haut.

Par ailleurs, il est extrêmement sensible aux variations d'hygrométrie et les conditions normales de conservation « air sec » donnent une fourchette d'hygrométrie de 10 % (50 ± 5 %). Dans certains cas, on a pu observer que des variations de cette amplitude faisaient varier le temps de fissuration du simple au double.

Enfin, la mise en place de la pâte par piquage ne contribue pas à diminuer la dispersion des résultats. L'élimination des bulles d'air n'est pas parfaitement assurée et l'on produit ainsi des sections affaiblies, où la rupture se produit de façon préférentielle ou même prématurée.

Il serait donc souhaitable d'améliorer sensiblement le mode opératoire de l'essai et, pour l'avenir, de rechercher des méthodes de mesure permettant de mieux appréhender les caractéristiques réelles du ciment.

Les normes citées dans le *tableau I* forment un ensemble assez homogène. Elles ont le mérite de définir assez bien un certain nombre d'essais, qui d'année en année donnent des résultats plus homogènes entre les différents laboratoires, en particulier grâce aux essais croisés organisés par le CERILH (qui est par ailleurs le bureau de normalisation en matière de liants hydrauliques).

Les ciments font l'objet de la délivrance d'une marque NF de qualité (conformité aux normes) qui est donnée à la suite d'un contrôle effectué par le laboratoire de la Ville de Paris*.

Les ciments ainsi contrôlés et admis à la marque portent le label NF - VP. Les contrôles sont, en principe, mensuels et portent sur les caractéristiques chimiques, mécaniques et physiques des liants. Les prélèvements sont faits en usine par des agents de contrôle qui sont, en général les ingénieurs TPE dans la subdivision desquels se trouve la cimenterie.

Les résultats de ces contrôles sont utilisés par le Comité de la marque pour, éventuellement attirer l'attention des producteurs sur des dérives possibles de production. On doit noter que les observations portant sur des caractéristiques importantes sont rares.

Notons qu'un certain nombre de ciments ne sont pas normalisés. Il s'agit en particulier :

- du ciment alumineux (ciment dit « fondu » fabriqué par la Sté LAFARGE à Fos-sur-Mer)
- du ciment pouzzolano-métallurgique (PMI 1 et 2) ;
- des ciments SEXLAL ;
- certains ciments de type particulier : ciments prompts, sursilicés ternaires, réfractaires ciments pour enduits, pour puits de pétrole etc.

Certains de ces ciments font l'objet de brevets Certains sont également soumis au contrôle de la Ville de Paris et de ce fait reçoivent la marque VP (alors que les ciments normalisés reçoivent la marque NF - VP).

Réglementation technique des ciments*

Le texte de base est le fascicule 3 (fournitures de liants hydrauliques), du Cahier des Prescriptions Communes applicable aux marchés de travaux publics passés au nom de l'État, rendu obligatoire par le décret n° 64-1380 du 31 décembre 1964 et modifié par le décret n° 68-1003 du 24 octobre 1968.

D'autres fascicules du CPC contiennent des prescriptions relatives au choix et à l'emploi des ciments. Il s'agit notamment :

- du fascicule 28 (Chaussées en béton) en cours de révision ;

---

* Nous signalons la parution au 1er novembre 1969 de la dernière édition, annulant les précédentes, de la liste des sociétés, usines et centres de distribution dont les liants hydrauliques sont admis à la marque NF - VP. - AFNOR, Tour Europe, 92 - Courbevoie.

* Le *tableau III* récapitule les différents textes applicables et les adresses pour se les procurer.

Tableau III

RÉCAPITULATIF DES TEXTES APPLICABLES

TEXTE	DATE	ADRESSE OÙ L'ON PEUT SE PROCURER CE TEXTE	OBSERVATIONS
Fascicule 3 du CPC « Fourniture de liants hydrauliques » approuvé par décret 64-1380 et modifié par décret 68-1003.	31-12-64 et 24-10-68	Imprimerie des textes officiels 26, rue Desaix - PARIS-15e *Fascicule 66-1 bis rectifié - Texte n° 30*	
Fascicule 28 du CPC « Exécution des chaussées en béton de ciment ».	16-12-61	d° *Fascicule 61-24 bis - Texte n° 692*	En cours de révision.
Fascicule 63 du CPC « Confection et mise en œuvre des bétons non armés. Confection des mortiers. »	7-1-70	d° Décret 70-28.	
Fascicule 64 du CPC « Travaux de maçonnerie ».	7-1-70		
Fascicule 65 du CPC « Exécution des ouvrages et conception en Béton Armé. »	21-3-69	d° *Fascicule spécial 69-15 ter - Texte n° 615*	
Circulaire n° 30 « Directive provisoire pour l'exécution des ponts en béton précontraint ».	5-4-66	Ministère de l'Équipement et du Logement - Direction des Routes - Service des ouvrages d'art et des activités opérationnelles 244, Bd St-Germain - PARIS-7e	
Circulaire n° 23 relative à la résistance à l'eau de mer et aux eaux agressives des bétons des ouvrages maritimes et des voies navigables.	17-4-68	Imprimerie des textes officiels 26, rue Desaix - PARIS-15e *Fascicule 9 - Texte n° 399*	
Circulaire n° 70 relative aux fournitures de liants hydrauliques destinés aux travaux à la mer (y compris liste des ciments « prise mer »).	1-70	d° *Fascicule 5 - Texte n° 204*	Circulaire et liste publiées tous les ans.
Circulaire n° 44 relative à l'utilisation des liants hydrauliques dans les ouvrages exposés à l'action d'eaux à haute teneur en sulfates.	18-7-67	d° *Fascicule 14 - Texte n° 454*	
Circulaire n° 68-108 relative à l'utilisation des liants hydrauliques dans les ouvrages exposés à l'action d'eaux à haute teneur en sulfates.	12-11-68	d° *Fascicule 21 - Texte n° 806*	
Circulaire n° 70-7 accordant l'agrément à des adjuvants du béton (y compris liste des adjuvants agréés).	23-1-70	d° *Fascicule spécial 70-8 bis - Texte n° 57*	Circulaire et liste publiées tous les ans.
Circulaire n° 2 relative aux ciments « prise mer » et leur emploi en travaux maritimes.	4-1-66	d° *Fascicule spécial n° 66-1 bis rectifié*	

– des fascicules 63 et 64 (Béton non armé et maçonneries) ;
– du fascicule 65 (Ouvrages en béton armé).

Par ailleurs, un certain nombre de circulaires contiennent des éléments très importants quant au choix et à l'utilisation des ciments. Citons en particulier :

– la directive provisoire pour l'exécution des ponts en béton précontraint (n° 30 du 5 avril 1966) ;
– la circulaire n° 44 du 18 juillet 1967 sur le choix des ciments pour travaux en eaux séléniteuses ;
– la circulaire n° 2 du 4 janvier 1966 sur les ciments « prise mer » et leur emploi en travaux maritimes.

Nous essaierons d'analyser ci-après, les diverses spécifications contenues dans ces différents textes :

PRESCRIPTIONS GÉNÉRALES :

Ces prescriptions générales sont contenues dans le fascicule 3 du CPC :

– les ciments doivent, sauf prescriptions contraires du Cahier des prescriptions spéciales (CPS), répondre aux spécifications des normes AFNOR *homologuées* (art. 1 du Fascicule 3). De ce fait, les ciments avec agents de mouture, définis par des *additifs enregistrés*, ne doivent pas être employés, dans les travaux de l'État, sans que le CPS le précise explicitement. Dans l'état actuel des choses, il paraît souhaitable d'éviter l'emploi de ciments avec agents de mouture dans les tabliers de ponts et de consulter le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) avant toute utilisation ;

– l'article 5 du fascicule 3 du CPC permet l'utilisation de liants ne faisant pas l'objet de normes homologuées, le CPS devant définir dans ce cas les spécifications de tous ordres applicables à ces liants ;

– le maître d'œuvre peut faire contrôler en usine les modalités de fabrication des liants (art. 8 - dernier alinéa) ;

– les connaissements et lettres de voiture doivent être communiqués au maître d'œuvre à l'arrivée de chaque expédition (art. 9.1.3) ;

– le CPS doit fixer les conditions de constitution des lots (qui doivent ne comprendre que des liants provenant d'une même tranche de fabrication) ;

– le prélèvement (d'au moins 25 kg) doit être réparti sur l'ensemble des lots puis « soigneusement mélangé » pour constituer le prélèvement global soumis aux essais.

CIMENTS « PRISE MER »

Les ciments utilisés dans les travaux maritimes doivent résister à l'altération chimique provoquée par l'eau de mer, due principalement à l'action des sulfates.

Les caractéristiques requises pour les ciments « prise mer » sont définies par les articles 2 et 3 du fascicule 3 du CPC.

Les ciments « prise mer » doivent d'autre part figurer sur une liste ministérielle d'agrément, après examen par la Commission Permanente pour les liants hydrauliques et les adjuvants du béton (COPLA)*. La liste des ciments « prise mer » est mise à jour et publiée annuellement.

La COPLA utilise les résultats des analyses de contrôle de la Ville de Paris pour vérifier que les ciments « prise mer » conservent leurs caractéristiques agréées. L'exploitation des résultats de la Ville de Paris est réalisée par le LCPC.

Le *tableau IV* résume les spécifications imposées par le fascicule 3.

Au moment de l'agrément, il est également vérifié que les caractéristiques mécaniques ne sont pas altérées, soit par le gâchage, soit par la conservation dans l'eau de mer.

La procédure d'agrément comprend l'examen des réponses à un questionnaire portant sur les méthodes de fabrication et de contrôle en cimenterie et sur les précautions prises pour éviter les confusions si des ciments non « prise mer » sont fabriqués simultanément avec des ciments « prise mer ». Si ces réponses sont jugées satisfaisantes, le ciment est admis aux essais et trois prélèvements successifs sont réalisés en usine, par les soins des services des Ponts et Chaussées, à environ un mois d'intervalle. Ces prélèvements subissent les essais physiques, chimiques et mécaniques évoqués plus haut.

---

* Secrétariat de la COPLA - 9, rue La Pérouse, PARIS-16e.

Tableau IV

Type de ciment / Caractéristique	CPA	CPAL	CPAC	CPALC	CPAZ	CHF-CLK CLX-CSS
SO_3	$\leqslant$ 2,5 %	$\leqslant$ 3 %	$\leqslant$ 3 %	—	suivant spécifications du CPS	—
Mg O	$\leqslant$ 3 %	$\leqslant$ 4 %	$\leqslant$ 4 %	—		—
Al_2O_3	$\leqslant$ 8 %	$\leqslant$ 11 %	$\leqslant$ 14 %	—		—
$2{,}65\ Al_2O_3 - 1{,}69\ Fe_2O_3$	< 10 %*	< 13 %	< 16 %	< 15 %		—
$C_3A + 0{,}27\ C_3S$**	< 23,5%	—	—	—		—
S^{--}	$\leqslant$ 0,2 %	$\leqslant$ 0,5 %	$\leqslant$ 0,5 %	$\leqslant$ 0,5 %		$\leqslant$ 2 %
Mn O	—	—	—	—		$\leqslant$ 2 %

* Avec tolérance jusqu'à 12 %.

** Cette formule, dite formule de Sadran, a remplacé deux clauses antérieurement prescrites :

— limitation de la teneur en C_3S à 50 % ;

— clause de l'indice d'hydraulicité (ou indice de Féret) =

$$\frac{Si\,O_2 + Al_2\,O_3}{Ca\,O + Mg\,O} > 0{,}31 + 2\ Al_2\,O_3$$

Les ciments « prise mer » sont inscrits sur deux listes séparées :

- La liste A comportant les produits fabriqués d'une façon courante et continue. Les ciments de cette liste sont indiqués « prise mer » sur la liste des ciments NF - VP établie par le Comité particulier de la marque NF - VP pour le compte de l'AFNOR. De plus le marquage (des sacs et des conteneurs) comporte l'indication « prise mer » lorsqu'il s'agit de ciments provenant d'usines dont le rayon d'action comprend une fraction plus ou moins grande du littoral français.
- La liste B, dite également potentielle, lorsqu'il s'agit de produits fabriqués spécialement en vue de la fourniture à un chantier déterminé.

Par ailleurs, la circulaire n° 23 du 17 avril 1968 attire l'attention des maîtres d'œuvre sur la nécessité d'employer, pour les travaux maritimes, des *bétons compacts* et comportant un *dosage suffisant en ciment.*

Le dosage minimal est fixé à $\frac{700}{\sqrt[5]{D}}$, D étant la dimension en mm de la passoire laissant passer le plus gros granulat (anneau maximum du béton)*. Dans le cas de béton armé, il y a lieu d'être vigilant sur le recouvrement des armatures et de prendre un diamètre maximal de granulat (et donc un dosage en ciment) compatible avec le recouvrement.

En effet, *l'emploi d'un ciment « prise mer » ne constitue qu'une assurance complémentaire.* Il est nécessaire de limiter au maximum les risques d'attaque chimique par l'emploi d'un béton *de porosité minimale, de granularité bien étudiée et fortement serré par vibration* lors de la mise en place. Comme la probabilité n'est pas nulle, d'avoir une certaine proportion de parements où le béton est moins compact, il est nécessaire d'augmenter les chances de bonne tenue par l'emploi de ciments peu susceptibles à l'action chimique de l'eau de mer.

La réglementation actuelle des ciments « prise mer » appelle quelques commentaires :

- *Inadaptation de la formule de Bogue aux ciments portlands composés*

Dans le *tableau IV,* on voit qu'une limite est imposée à l'expression : $2{,}65\ Al_2O_3 - 1{,}69\ Fe_2O_3$ pour les ciments CPA - CPAL - CPAC et CPALC.

Cette expression est la formule de Bogue donnant la teneur potentielle en aluminate tricalcique d'un ciment portland pur. Elle n'est donc absolument pas applicable à un ciment composé.

Les limites du tableau ont été calculées en prenant des teneurs moyennes en alumine et en oxyde de fer pour les laitiers et les cendres et en l'appliquant à un ciment composé contenant 15 % de laitier ou de cendre.

Ceci ne rend pas du tout compte du caractère « prise mer » d'un ciment composé puisque, dans certains cas, l'adjonction de 15 % de certaines cendres volantes à un clinker ne contenant pas de C_3A, donne un ciment pour lequel l'expression :

$$2{,}65\ Al_2O_3 - 1{,}69\ Fe_2O_3 \text{ dépasse } 16\ \%.$$

* Depuis la parution de cette circulaire, l'emploi des passoires tend à disparaître au profit de l'utilisation des tamis. Il sera utile de revoir la formule du dosage minimal en fonction de cette évolution.

Les techniques récentes permettent certainement une meilleure caractérisation des ciments composés.

- *Cas des ciments de laitier à dosage moyen de laitier (CPF et CMM) :*

On peut remarquer que le fascicule 3 ne donne pas de spécifications pour ces ciments qui, en principe, doivent subir des essais de longue durée (10 ans) en milieu naturel (immersion en mer de cubes de mortier).

Ces essais de longue durée sont excellents dans leur principe, mais d'une application difficile. En dix ans, la fabrication du ciment en cause à généralement évolué, quand elle n'a pas été arrêtée. L'interprétation du comportement des blocs immergés est également difficile, l'évolution des résistances mécaniques et de l'aspect de blocs de mortier plus ou moins poreux, n'étant pas forcément très représentative de la réalité. Toutefois, il serait très intéressant de poursuivre des études de ce type sur des bétons plus représentatifs, composés à partir de granulats corrects et d'employer des méthodes plus modernes d'appréciation des caractéristiques des bétons (évolution des vitesses du son, par exemple). La COPLA se préoccupe actuellement de ce problème.

Il est également souhaitable de mettre au point des méthodes nouvelles d'appréciation du comportement des ciments en présence d'eau de mer. Des essais basés sur le gonflement d'éprouvettes de mortier compact (mortier normal) dont le rapport surface latérale/volume est très grand (prisme 2 × 2 × 16), et mis au point au LCPC, font actuellement l'objet d'essais croisés avec le CERILH, le CEBTP (Centre expérimental de recherches et d'études du bâtiment et des travaux publics), la Ville de Paris et plusieurs laboratoires de sociétés cimentières.

CIMENTS POUR TRAVAUX EN EAUX SÉLÉNITEUSES

Pour les travaux en eaux séléniteuses, la résistance des ciments à l'action des sulfates doit être beaucoup plus grande que pour les travaux à la mer. De ce fait, la teneur en aluminate tricalcique des ciments portlands doit être faible.

La circulaire n° 44 du 18 juillet 1967 prescrit les conditions suivantes :

- pour les CPA : respect d'un certain nombre de clauses chimiques, en particulier limitation à 5 % de la teneur en C_3A ;
- pour les ciments portlands avec ajouts, le clinker doit respecter les clauses précédentes ;
- pour les ciments de laitier, les réalisations antérieures faisant la preuve d'un bon comportement, permettra d'apprécier les possibilités d'emploi (les ciments pour emploi en eaux séléniteuses font l'objet de certificats de conformité visés par le Président de la COPLA. Une liste de ces certificats est tenue à jour par la COPLA).

Rappelons que la circulaire n° 68-108 du 12 novembre 1968 demande que les maîtres d'œuvre informent la COPLA des difficultés rencontrées dans l'emploi de ciments pour des travaux en eau séléniteuse.

CIMENTS POUR OUVRAGES EN BÉTON ARMÉ

L'article 4 du fascicule 65 du CPC, et son commentaire prescrivent ou recommandent :

– que la durée de stockage du ciment soit au minimum de quatorze jours, à moins que le temps de fissurabilité à l'anneau (FDP 15-434) soit d'au moins quinze heures ;

– que les ciments à utiliser soient le plus souvent des ciments portlands, généralement à constituants secondaires, ou des ciments portlands de fer*.

CIMENTS POUR OUVRAGES EN BÉTON PRÉCONTRAINT

Les prescriptions actuelles sont celles de la circulaire n° 30 du 5 avril 1966 (Directive provisoire pour l'exécution des ponts en béton précontraint).

Il faut distinguer deux cas : les ciments entrant dans la composition du béton de l'ouvrage précontraint, les ciments utilisés dans les coulis d'injection.

Ciments entrant dans la composition du béton

- le ciment devant être couramment utilisé est le CPA 325 garanti sans chlore (nous revien-

* Il est probable que le fascicule 63 reprendra ces conditions. Dans le cas des bétons de masse, il est également souhaitable de choisir des ciments à faible chaleur d'hydratation.

drons sur ce point ci-après). Le CPA 400 peut être employé moyennant quelques précautions supplémentaires (cure notamment) ;

- le ciment CPAL ne peut être employé qu'après avis donné par le LCPC ;
- l'utilisation de ciment CPAC est soumise à l'autorisation préalable de la Direction des Routes.

Ciment pour injection

- on doit employer exclusivement du ciment CPA 325 garanti sans chlore.

QU'EST-CE QU'UN CIMENT GARANTI SANS CHLORE ?

Il n'existe pas en effet de ciment absolument exempt de chlore (chlore des chlorures). Si l'on utilise des méthodes d'analyse suffisamment fines (et elles s'affinent chaque année), on arrive toujours à détecter et à doser le chlore dans un ciment. Ce chlore provient des crus (calcaires et surtout argiles), sans qu'en aucun point du circuit de fabrication, il y ait ajout d'un produit chloré.

Il s'agit donc, en fait, de fixer la teneur en chlore des chlorures, en dessous de laquelle le ciment peut être considéré comme garanti sans chlore. Le LCPC a proposé comme limite : 0,015 % (15 cent-millièmes), alors que la F.I.P.* a recommandé une limite de 0,05 % (5 dix-millièmes). Peut-être faudra-t-il d'ailleurs distinguer le cas des ciments qui sont au contact direct de l'acier (injection notamment) et ceux vis-à-vis desquels l'acier est plus ou moins isolé.

Dans le même ordre d'idée, il est important de limiter la teneur en soufre des sulfures (S^{--}, à différencier du soufre des sulfates) dont l'action agressive sur les aciers de précontrainte peut être à juste titre redoutée. Ce soufre provient principalement des laitiers ajoutés (cas des CPAL notamment). Le LCPC a proposé une teneur limite en soufre des sulfures de 0,1 % alors que la F.I.P. a recommandé une teneur limite de 0,2 %.

Ces limites ne devraient d'ailleurs s'appliquer qu'au ciment inclus dans le béton. Le ciment pour injection doit, quant à lui, être totalement exempt de soufre (S^{--}).

* Fédération Internationale de la Précontrainte.

CIMENTS ALUMINEUX

Dans l'état actuel de la réglementation, la circulaire 1 du 5 janvier 1943 interdit pratiquement l'emploi de ciment alumineux dans les ouvrages définitifs. Cette interdiction a été provoquée par un certain nombre d'incidents dus à des utilisations peu adéquates de ciment alumineux conduisant à la transformation de l'aluminate monocalcique cubique en forme hexagonale.

Un projet de révision de cette circulaire est actuellement à l'étude pour permettre l'utilisation régulière du ciment alumineux fondu*.

ADJUVANTS

A la fin de ce chapitre « Réglementation », il paraît souhaitable de rappeler sommairement les textes applicables aux adjuvants du béton.

Les adjuvants sont soumis à une procédure ministérielle d'agrément. Cet agrément est prononcé après réalisation d'essais au CERILH, au CEBTP et au LCPC et examen par la Commission permanente pour les liants hydrauliques et les adjuvants du béton (COPLA). Une liste est publiée annuellement (la circulaire actuellement en vigueur est la circulaire n° 70-7 du 23-1-70).

Cet agrément ne dispense *absolument pas* les maîtres d'œuvre d'effectuer des études préalables avec les matériaux (ciments et granulats) devant être réellement utilisés sur chantier. En effet, les essais réalisés au sein de la COPLA portent sur des bétons types qui peuvent différer très notablement des bétons d'ouvrages et l'action des adjuvants peut être très différente. (Les producteurs d'adjuvants agréés doivent d'ailleurs disposer d'un laboratoire d'essais sur bétons et peuvent réaliser des essais à l'occasion d'un chantier donné). En tout état de cause, l'emploi des adjuvants *doit être subordonné* à une étude préalable complète, prenant comme référence un béton témoin sans adjuvant. Compte tenu des délais nécessaires, il faut prévoir cet emploi suffisamment à l'avance et ne *jamais accepter* l'utilisation d'un adjuvant décidée au dernier moment et d'après les références à un béton plus ou moins semblable.

Enfin il est à noter que les agréments d'adjuvants ne concernent que des bétons à durcissement normal, les essais étant réalisés à 20 °C.

* Depuis la rédaction de ce texte, l'emploi des ciments alumineux fondus a été de nouveau autorisé par la circulaire n° 70-31 du 6-3-70.

C'est pourquoi la circulaire n° 70-7 indique que les agréments ne sont pas valables pour des températures de béton supérieures à 30° C. L'emploi d'adjuvants dans des *bétons étuvés* doit donc être envisagé avec beaucoup de circonspection et seulement après une étude préalable très sérieuse. En particulier, l'utilisation de certains plastifiants dans des bétons étuvés peut conduire à des chutes de résistance à 28 jours de près de 50 %.

Rappelons également que l'addition d'adjuvants en cimenterie, au moment de la fabrication est interdite par le fascicule 3 et par la norme NF P 15-300. Une exception a été faite pour certains ciments employés dans les enduits, classés dans les ciments à maçonner (CM) ou liants à maçonner (LM), des entraîneurs d'air pouvant être ajoutés en usine.

Enfin, les incidents constatés lors de l'emploi d'adjuvants proviennent en grande majorité de difficultés dues au dosage et à l'homogénéisation de l'adjuvant au moment de la fabrication du béton. Il convient d'attirer l'attention sur quelques points :

- les adjuvants en poudre doivent être *mis en solution* avant emploi. Cette solution doit être continuellement agitée, et la concentration fréquemment vérifiée (mesure de densité et de température) ;
- le dosage doit être automatique (doseurs à capacité constante, à pompe et à minuterie, ou pesage pour les centrales fixes). Le dosage manuel (à la « boîte de conserve ») doit **être prohibé.** Le fonctionnement des doseurs automatiques doit être vérifié au minimum deux fois par jour en effectuant des étalonnages à l'aide de capacités jaugées ;
- l'homogénéité de la répartition de l'adjuvant dans l'ensemble de la gâchée est primordiale. L'adjuvant ne doit pas être ajouté directement dans le mélangeur : il est de beaucoup préférable d'effectuer un piquage de la canalisation de l'adjuvant (après le doseur) *dans la canalisation d'eau de gâchage* et de programmer l'arrivée de l'adjuvant de telle façon que le début de l'introduction de l'adjuvant commence une seconde après le début de l'introduction de l'eau de gâchage et se termine une seconde avant la fin de l'introduction d'eau.

*
**

L'ensemble des textes évoqués ci-dessus constitue finalement une doctrine assez homogène bien que relativement volumineuse et assez dispersée. Les utilisateurs peuvent, dans certains cas, avoir quelque peine à l'assimiler et les laboratoires, en particulier ceux des Ponts et Chaussées, peuvent certainement leur apporter une aide non négligeable.

D'un autre côté, les normes actuelles ont un peu vieilli et ne prennent pas en compte tous les progrès réalisés dans la fabrication des ciments, et notamment leur plus grande régularité. Une rénovation de la normalisation peut très probablement être envisagée à brève échéance.

Discussion*

Peut-on espérer obtenir un jour des ciments sans retrait ?

Dans l'état actuel des choses, il semble que l'on recherche des ciments à retrait compensé, c'est-à-dire des ciments expansifs tels que, dans des conditions bien déterminées d'hydratation, l'expansion soit égale au retrait (type ciments LOSSIER). Ces ciments ont été fabriqués en petite quantité pendant un temps en France. Ils ne le sont plus maintenant.

Il est d'ailleurs difficile de régler exactement l'hygrométrie de conservation pour obtenir le résultat désiré.

*D'autres méthodes d'expansion, ayant recours à un traitement thermique semblent utilisées sur une petite échelle en U.R.S.S. De même, il semble y avoir une production assez importante de ciments expansifs aux États-Unis**.*

Par contre, on peut chercher à réduire le retrait des ciments en augmentant la teneur en alite et en diminuant la finesse de mouture.

Enfin, il faut distinguer les différentes phases du retrait :

- *retrait avant prise qui peut provoquer des relâchements dans la structure encore plastique. Il peut donc y avoir création de points faibles et fissuration ultérieure ;*
- *retrait hydraulique qui accompagne la dessication du béton. Les éléments minces sont les plus sensibles à cet effet ;*
- *retrait thermique consécutif au refroidissement après prise, particulièrement important dans les bétons de masse.*

A noter que l'on peut considérer avoir affaire à des bétons de masse dès que l'épaisseur atteint 50 à 60 cm.

En fonction des structures considérées, les différentes phases du retrait peuvent être plus ou moins dangereuses. Il existe en effet des périodes (ou des âges) pour lesquelles l'ouvrage est plus sensible aux effets du retrait ou de la fissuration : période avant sciage pour les chaussées, avant mise en tension pour le béton précontraint par exemple. On peut donc chercher à prendre des précautions particulières relatives à ces périodes critiques.

Par ailleurs, il n'est pas justifié de considérer le retrait indépendamment des autres phénomènes et, en particulier, de la résistance à la traction et de la capacité de déformation à rupture par traction. Des recherches sont en cours au C.E.R.I.L.H. et au L.C.P.C. sur ce sujet.

Il semble que cette capacité, très grande immédiatement après le gâchage, tende vers une limite, mais après avoir passé par un minimum qui se situe entre 6 h et 15 h suivant les ciments. Cela peut être considéré comme un facteur important dans l'apparition de la fissuration.

Enfin, il est important de remarquer que la surface spécifique BLAINE, rend assez mal compte de la granularité des ciments, du fait de l'influence prépondérante des éléments ultra-fins. En tout cas, il peut être illusoire de baser un contrôle de régularité à la réception uniquement sur la vérification de la régularité de la surface spécifique BAINE. Il serait très souhaitable de mettre au point des méthodes rapides de détermination de la totalité de la granularité des ciments.

---

* Le résumé des discussions a été établi à partir des interventions de MM. LAFUMA, PELTIER, VON EUW, VENUAT et PAREY.

** Dans l'état actuel des choses, on doit considérer que l'emploi de tels ciments doit rester expérimental et qu'il ne peut être recommandé de les employer dans des ouvrages dépendant de l'administration.

Relation entre la composition chimique et minéralogique des ciments, les caractéristiques mécaniques et les déformations des mortiers et bétons.

Le ciment contient quatre constituants principaux : le silicate tricalcique, le silicate bicalcique, l'aluminate tricalcique, la phase ferritique.

Le silicate tricalcique est l'élément noble du ciment qui apporte les résistances à moyen et long terme (au-delà de 7 jours par exemple).

Le silicate bicalcique est un élément beaucoup moins « nerveux » donnant des résistances plus faibles et dégageant moins de chaleur.

L'aluminate tricalcique est le constituant de beaucoup le plus « nerveux » qui donne les résistances initiales et dégage beaucoup de chaleur au jeune âge.

La phase ferritique ne semble pas avoir d'influence notable sur les résistances ; c'est un élément parasite qu'on n'évite que dans des cas particuliers (ciments blancs pour lesquels on choisit des crus exempts d'oxyde de fer). On ajoute parfois, volontairement, de l'oxyde de fer, soit dans le but de régulariser la composition, soit pour diminuer la teneur en aluminate tricalcique.

Quel est le rôle du gypse ajouté dans le ciment ?

Le gypse joue le rôle de régulateur de prise. Des ciments, à forte teneur en aluminate tricalcique, non gypsés, feraient prise en quelques secondes alors que de faibles teneurs en aluminate conduiraient à des temps de prise de plusieurs heures. De plus, les durées de prise seraient irrégulières.

Les quantités de gypse à ajouter sont très variables, suivant la composition des ciments. Elles sont fonction croissante, suivant certains auteurs, de la finesse des ciments et de leurs teneurs en aluminate tricalcique et en alcalis.

Cet optimum de la teneur en anhydride sulfurique correspond généralement aux résistances maximales et, dans une certaine mesure, au retrait minimal. La limitation de la chaleur d'hydratation ou l'adaptation de ciments aux techniques d'étuvage des bétons peut conduire à d'autres teneurs optimales qui sont toutefois limitées par les normes actuelles (SO_3 limité actuellement à 3,5 % pour les ciments portlands).

La présence de gypse dans le ciment peut être à l'origine de phénomènes de fausse prise dus à la déshydratation partielle du gypse (en particulier, lors d'élévations de température trop importantes au moment du broyage) et de sa transformation en plâtre.

Une trop forte teneur en gypse peut avoir des effets défavorables sur la protection des armatures.

Enfin, il faut remarquer que l'anhydride sulfurique peut provenir d'éléments présents dans le clinker (sulfates alcalins-anhydrite) et non du gypse seul.

La teneur optimale en gypse est obtenue en cimenterie en broyant un clinker moyen avec des teneurs variables en gypse et en recherchant les résistances maximales. Mais, compte tenu des dispersions possibles de fabrication et pour éviter des teneurs supérieures à la norme, la marge de réglage dont dispose le fabricant est très étroite (de 2 à 3 %).

Est-il possible de retrouver le dosage en ciment d'un béton durci ?

La méthode FLORENTIN permet de donner une approximation en recherchant la teneur en silice soluble contenu dans le béton et en la comparant à celle du ciment (qui en contient normalement à peu près 20 %).

Si l'on dispose de ce dernier, le dosage peut être relativement correct. Sinon, du fait des teneurs en silice légèrement variables dans les ciments, même dans le cas où l'on n'a pas affaire à des

ciments sursilicés, les résultats peuvent devenir beaucoup moins bons. La présence de constituants secondaires peut également perturber le dosage, de même que celle d'une certaine quantité de silice soluble dans les granulats.

Enfin, il faut apporter une attention particulière à la représentabilité de l'échantillon analysé. Ceci peut conduire à broyer une assez forte quantité de béton et à effectuer un échantillonnage soigné pour arriver aux quelques grammes nécessaires pour l'analyse.

Essais accélérés permettant d'obtenir en 24 heures des résultats correspondant à ceux habituellement donnés à 28 jours.

Il semble possible, en chauffant des éprouvettes de mortier dans l'eau, après un certain temps de prépise, et en opérant dans des conditions rigoureusement constantes, d'obtenir de bonnes corrélations entre les résultats à 24 heures, et les résultats normaux à 28 jours, lorsqu'on opère sur un même ciment, suffisamment régulier.

Il ne faut pas cependant avoir l'espoir de trouver des relations qui s'appliqueraient à des ciments de nature et de provenance différentes.

Pourquoi la température du ciment à la livraison est limitée à 70° C par le Cahier des Prescriptions Communes ?

Il semble que l'on ait eu l'espoir de limiter ainsi les phénomènes de fausse prise en faisant le raisonnement suivant : si les durées de stockage sont limitées et les manutentions peu nombreuses depuis la fabrication, il existe une probabilité suffisante pour que le broyage n'ait pas lieu à une température trop élevée, si la température à la réception est assez basse.

Toutefois, il faut remarquer qu'il existe maintenant, dans certains cas, des refroidisseurs à ciment en aval des broyeurs. De plus, le ciment peut être stocké assez longtemps en cimenterie.

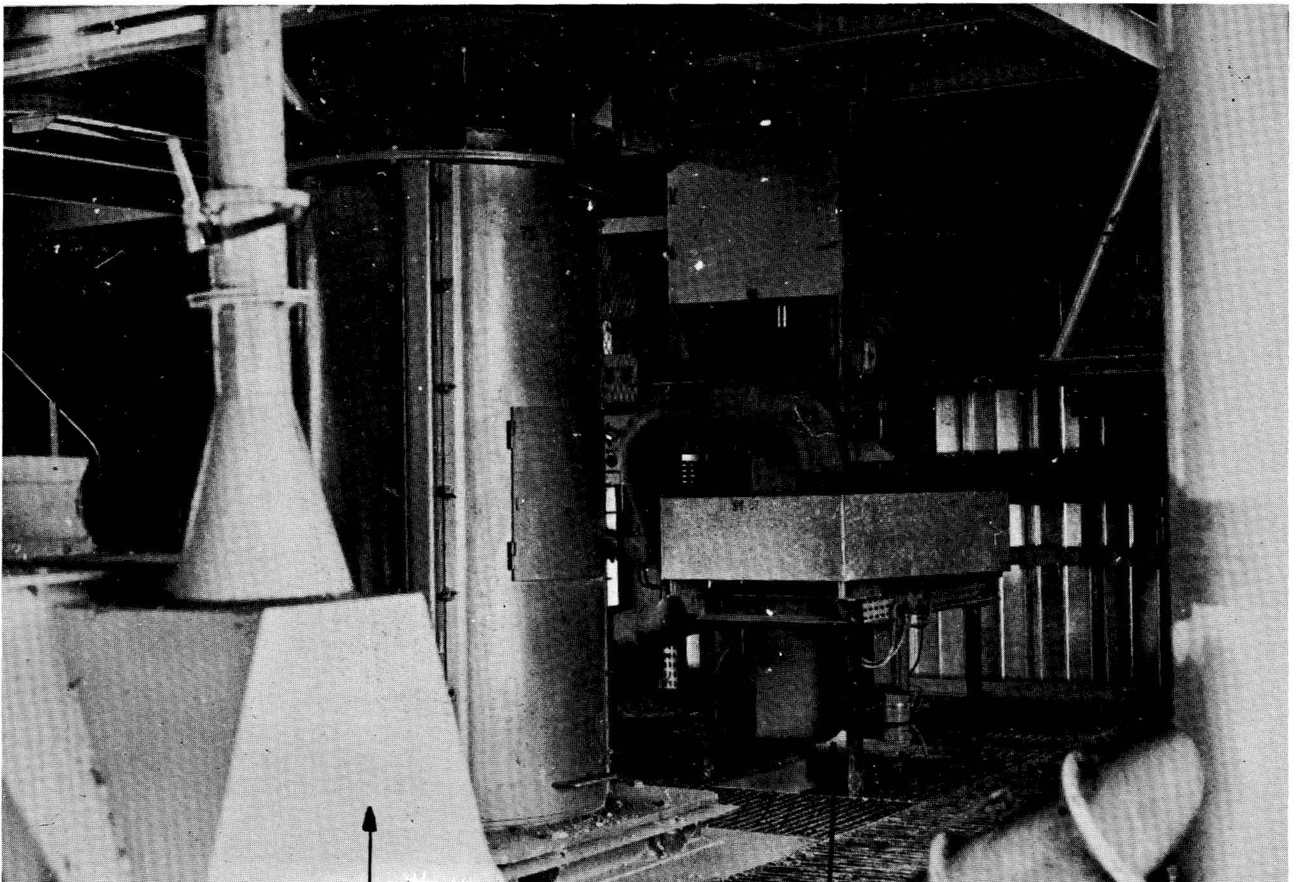
Enfin, une augmentation de 10 °C de la rempérature du ciment, n'entraîne qu'une élévation de 1 °C environ de la température du béton. Les temps de prise du béton ne sont donc que légèrement affectés.

Finalement, il serait bien plus souhaitable de multiplier les essais de détermination de fausse prise plutôt que d'attacher une trop grande importance à la température du ciment, dans la mesure où elle n'est pas excessive.

Conclusions

J. DURRIEU
Ingénieur Général
des Ponts et Chaussées

Ch. PAREY



Koulakoff   Enflaconneur

Installation d'échantillonnage et d'enflaconnage automatique

Les exposés et la visite qui se sont déroulés au cours de ces deux journées ont montré que des progrès considérables ont été réalisés, ou sont en cours de mise en application, dans le domaine de la fabrication des ciments.

On a pu constater que la tendance des fabricants est d'accumuler les précautions avant et pendant la fabrication plutôt que de multiplier les contrôles sur produits finis.

Nous ne pouvons que nous en féliciter puisque nous cherchons à développer cette philosophie pour l'ensemble des phases des travaux publics. C'est de loin la voie la plus efficace pour que les produits soient réguliers et que la qualité que l'on souhaite soit obtenue.

L'accent qui a été mis ces derniers temps sur la régularité des caractéristiques des ciments, aussi bien par les fabricants que par les utilisateurs, et les efforts tendant à obtenir cette régularité qui nous ont été décrits au cours de ces deux journées, paraissent être un facteur essentiel de progrès de l'utilisation des ciments. Bien entendu, le ciment n'est pas la seule cause à prendre en compte pour la dispersion des bétons, mais cela doit inciter fortement à poursuivre les efforts d'amélioration de la régularité des granulats et de la fiabilité de la fabrication du béton.

D'autre part, il paraît très souhaitable d'utiliser tous les contrôles exécutés par les fabricants, pendant et après la fabrication, pour éviter au maximum les doubles emplois et les superpositions de contrôle. Néanmoins, les maîtres d'œuvre doivent toujours avoir la possibilité (et le devoir) de contrôler les produits livrés sur les chantiers. En effet, il existe, entre la sortie de l'usine et l'arrivée sur le chantier, des opérations intermédiaires de stockage et de transport, pendant lesquelles des erreurs ou des mélanges peuvent se produire.

Il y aura lieu de poursuivre les contacts entre l'administration et les fabricants pour mettre au point la meilleure manière d'utiliser les contrôles en usine, ceux réalisés au titre de la marque et ceux exécutés au titre de la réception sur les chantiers pour obtenir des assurances toujours plus grandes de la qualité des ciments et de leur régularité.

Des efforts seront encore à réaliser pour uniformiser les modes opératoires des essais, les conditions de prélèvement et l'interprétation des résultats. On devra rechercher finalement une simplification des contrôles.

Nous avons également pu, au cours de ces deux jours, avoir un aperçu des progrès réalisés dans la connaissance des ciments et de l'évolution de leurs caractéristiques. Cet accroissement de connaissances montre aussi combien reste long et difficile le chemin qui reste à parcourir pour obtenir une maîtrise totale des phénomènes. Nous formons donc le vœu que soient poursuivies des recherches très actives dans ce domaine avec tous les puissants moyens que met à notre disposition la science moderne.

ABSTRACT FOR PRACTITIONERS

In March 1969 the Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, in conjunction with the Centre d'Études et de Recherche de l'Industrie des Liants Hydrauliques (Research Centre of the Hydraulic Binders Industry) and the Syndicat National des Fabricants de Ciments et Chaux (French National Association of Cement and Lime Manufacturers), organized a meeting at the Blois Regional Laboratory in the course of which accounts were given of progress achieved in the field of cement manufacture and the chemical and mineralogical analysis of cements.

We considered it worth while to summarize here, for the benefit of practitioners, the main points of the various communications presented at this conference. The full texts are given in the articles which follow.

Failing the possibility of reading all the communications, readers are recommended to peruse the following texts in addition to this summary: "Cements: general remarks, characteristics, the action of the medium", by M. Lafuma; "The manufacture of cements", by MM. Bosc and Rabot; and "Standardization and regulations relating to cements", by MM. Lézy and Parey.

Cements: general remarks, characteristics, the action of the medium

M. Lafuma's paper reviews in general terms the composition of cements and their behaviour in relation to external agents. The role of the mineralogical constituents of Portland cements (dicalcium and tricalcium silicate, tricalcium aluminate, and tetracalcium ferroaluminate) is referred to:

—Final strength depending on the tricalcium silicate content.
—Problems of deterioration posed by tricalcium aluminate.

Reference is also made to the hydration or Portland cements and the principal theories relating to it (Le Chatelier, Michaelis).

M. Lafuma then goes on to deal with the characteristics of compound cements and the properties of slag cements. The economic advantages of agents and the resistance of slag cements to deterioration by various aggressive waters is highlighted.

The problem of aluminous cements and the precautions to be taken in their use is also touched upon.

The author deals with the outlook for improved knowledge of the mineralogy and hydration of cements.

The manufacture of cements

MM. Rabot and Bosc take stock of progress achieved in recen years in the manufacture of cements. This progress relate mainly to the following points:

—Regulation of the composition of crudes by the technique o pre-homogenisation and the systematic prospection o quarries.
—Automation of kiln operation by the use of computers.
—Use of automatic samplers at various stages of manufacture and of the technique of rapid analysis (X-ray fluorescence)

Other progress has been made in connection with attempt to reduce the amount of heat consumed in manufacture Economies have been sought in reducing the amount of wate evacuated during cooking (trend towards semi-dry and dr processes).

The physico-chemical analysis of cements

MM. Voinovitch and Louvrier set forth the principles of th various techniques of physico-chemical analysis applicable t the determination of the elements contained in cements These methods include:

—Conventional methods of chemical analysis: complexometry volumetry, gravimetry, potentiometry, etc. A judiciou combination makes it possible to analyse 5 to 7 cement in one day.
—The use of X-ray fluorescence and quantometers.
—Emission spectrography.
—Atomic absorption.

Some very recent methods (thermometry) are also referred to

The correspondence between the results obtained with thes different methods their accuracy is pointed up. Experienc shows that it is possible to obtain quasi-identical result between:

—Conventional chemical analysis (LCPC rapid method).
—X-ray fluorescence.
—Atomic absorption.
—Thermometry.

The following communications concern the use of X-rays ar the micro-probe to determine the composition and mineralog of cements.

'he principle of utilization of X-rays

ladame Millet reviews the principles of X-ray diffraction, lowing the minerals present in a composite body to be etermined and batched under certain conditions (internal alibration method). She deals mainly with the application : this method to the batching of tricalcium aluminate in ements. It emerges that appreciable differences exist between ie results obtained by X-ray diffraction and the calculation : mineralogical composition by Bogue's method. These fferences appear to be due mainly to the variable degree : crystallization of tricalcium aluminate.

'he use of automatic X-ray fluorescence

lr. Von Euw devotes his communication to the use of X-ray uorescence apparatus (highly automated, and in conjunction ith computers) in the operation and regulation of modern ants. The purpose is to achieve an automatic mixture of w materials on the basis of a continuous analysis of crude ixtures. There are certain difficulties: the production of eads", adequate finess of powders for the use of pellets, ıd the correction of inter-element effects. These difficulties ay now be considered to have been overcome, for plants are urrently being automated on this principle.

'he crystallography of clinker constituents of ortland cement

ladame Regourd describes the results of crystallographic udies of Portland cements. The four principal constituents, icalcium silicate, dicalcium silicate, tricalcium aluminate and tracalcium ferroaluminate, are present in the form of solid olutions whose systems are identical or very similar to those : the pure compounds. Present knowledge of the structure ıd polymorphism of clinker minerals is related to the simulıneous use of several high-resolution techniques: highmperature X-ray diffraction, differential thermal microanalysis, fra-red spectroscopy, optical and electronic microscopy, and ectronic micro-probe analysis.

'om ambient temperature up to 1100°C, pure tricalcium licate takes six allotropic forms, all of them very close to the igonal form, stable at high temperatures. Clinker alites enerally crystallize in the monoclinical and trigonal forms of icalcium silicate.

n the other hand, the five forms of dicalcium silicate are fferent. The crystalline systems are distinct, and the superosition of structural motifs changes from one variety to ıother. Belites usually crystallize in modified β forms, and ore rarely in α' and α forms.

he cubic structure of tricalcium aluminate is not determined. ricalcium aluminate forms solid solutions with aluminoferrites ı the interstitial phase C_2 (A, F). A microcrystalline or vitrous hase appears when the temperature of clinkerization is high, 'hen quenching is rapid, and when the ratio A/F is greater ıan 1.

he hydraulic properties of clinker constituents are linked with ıeir crystalline structure. The coordination of Ca ions is regular, and there are gaps in the system.

All the forms of pure tricalcium silicate have comparable reactivity. But distortions in the system due to the nature of foreign ions and the presence of dislocations may modify the hydraulic capacity of the alites.

The five forms of dicalcium silicate have different properties. By stabilising the β α' and α varieties of dicalcium silicate, the minor constituents of the clinker cause the hydration kinetic and the properties of the belite to vary.

The Castaing micro-probe

Mr. Terrier refers to the very wide possibilities offered by the Castaing micro-probe, an electronic probe microanalyser.

Analysis of industrial alite crystals (3 $CaO.SiO_2$ with impurities) using the micro-probe shows that in addition to calcium, silicon and oxygen the silicate contains just over 1 % of Al_2O_3 and quantities of Fe_2O_3 and MgO proportional to the Fe_2O_3 and MgO content of the clinker. The study of belites (appreciably 2 $CaO.SiO_2$) shows that this silicate contains about 5 % of minor oxides. Aluminium and iron are partly linked with the silicates, and similarly a small quantity of silica is incorporated in the aluminates.

During the hydration of cement, the initial limit of silicate particles changes, but does not disappear. It separates the topochemical hydrates* from the interstitial hydrates. To a certain extent, this is also what happens with blast furnace slag. The puzzolanic ash reacts in the pastes to give hydrated silicates, while part of the aluminium crystallizes in the interstices in the form of aluminate.

The batching of secondary constituents in composite cements

Mr. Musikas describes the method of separation and batching of secondary constituents (slag, ash, puzzolan) in composite cements.

Centrifuging the 50/63 μ fraction of cements in heavy liquors of variable density makes it possible to separate the various constituents. The batching of a specific element (sulphur in the case of slag, iron in place of silica and lime in the case of clinkers) makes it possible to calculate the proportions of each constituent in the initial mixture.

Bogue's formula is 40 years old

Mr. Deloye first refers to the influence of deviations in chemical analysis on the calculation of potential C_3A, C_3S, C_2S and C_4AF contents. The rational analysis of clinkers is then touched upon; the object is to determine, by a direct chemical method, the alite and belite in the clinker. In particular, dissolving silicates in salicylic acid in a methanol medium gives very good results. The selective dissolution of C_3A appears to pose more tricky problems.

---

* Those whose form and position are very close to those of particles of anhydrous constituents.

Thermal methods of analysis

Mr. Longuet describes the possibilities of thermal methods in the chemistry of cements. These methods are as follows:

- Adiabatic or isothermal calorimetry, giving very interesting results in the case of concrete-in-mass or when studying the kinetics of hydration.
- Direct thermal analysis.
- Differential thermal analysis (DTA), used of example in studying the devitrication of slag under heat or the various polymorphic forms of silicates.
- Thermo-ponderal analysis (TPA), used for example for the batching of sulphates and in the alumino-ferrite phase.

The thermogravimetric batching of gypsum and plaster in cements

Mr. Bernard shows, in particular, that according to analyses conducted plaster is always present in cement.

Infra-red spectrometry applied to the study o cements

Mr. Baron shows that this technique makes it possible t identify the phases and their structural modification durin hydration. Information is also obtained on the nature of th links between water and the crystalline system.

The hydration of Portland cements

Mr. Sierra reviews the various stages of setting and hardenin of hydrated cements, along with the various theorie concerning hydraulicity. In particular, he describes th hydration of calcium silicates and the formation of tobermoritic gel, observed by means of a Stereosca microscope. Problems of the origin of cohesion and the rol of water are also dealt with.

The standardization and regulation of cements

MM. Lézy and Parey review the standardization and regulatio of hydraulic binders.

Zusammenfassung für Praktiker

Im März 1969 führte das französische Strassenbaulaboratorium (LCPC) in Zusammenarbeit mit der französischen Studien — und Forschungs — zentrale der Industrie für hydraulische Bindemittel und dem nationalen Verband der Zement — und Kalkindustrie eine Tagung durch, die im Regionallaboratorium von Blois stattfand. Während dieser Tagung wurde eine Gesamtübersicht der Entwicklungstendenzen auf dem Gebiet der Zementherstellung und der chemischen und mineralogischen Analyse der Zemente gegeben.

Wir halten es für nützlich, für den Praktiker die wesentlichen Punkte der einzelnen Tagungsvorträge, deren voller Text in den nachstehenden Berichten wiedergegeben werden, in der Folge zusammenfassen. Wenn Sie aus Zeitgründen nicht alle Berichte lesen können, empfehlen wir Ihnen neben dieser Zusammenfassung die folgenden Berichte : « Zemente, Grundbegriffe, Eigenschaften, Anwendungsbereich » von Lafuma ; « Die Zementherstellung » von Bosc und Rabot ; « Normung und technische Gewährleistung der Zemente » von Lézy und Parey.

Zemente — Grundbegriffe, Eigenschaften, Anwendungsbereich

Der Bericht von Lafuma enthält die allgemeinbekannte Grundlagen der Zementtechnologie, der Zusammensetzung d Zemente und ihres Verhaltens gegenüber äusseren Einflüsse

Der Verfasser weist auf die Bedeutung der Mineralbestandtei der Portlandzemente hin (Bi- und Trikalziumsilikate, Trikalziun aluminate und Tetrakalziumaluminatferrit) mit besonder Berücksichtigung :

- der Endfestigkeit in Abhängigkeit des Gehaltes an Trikalziun silikat, und
- der Probleme der Veränderung bei Trikalziumaluminate

Die Hydratation der Portlandzemente und die für dies Problem hauptsächlich angewendeten Theorien (Le Chateli Michaelis) werden beschrieben.

Dann berichtet Lafuma über die charakteristischen Merkma der aus verschiedenen Mineralbestandteilen zusammengesetzt Zemente und über die Eigenschaften der Hochofenzemen Die wirtschaftliche Bedeutung der Zusätze und die Wetterb tändigkeit der Hochofenzemente gegenüber agressiven Wäss wird hervorgehoben.

In gleicher Weise wird das Problem der Tonerdezemente u die Vorsichtsmassregeln bei ihrer Anwendung behandelt.

Schliesslich beschreibt Lafuma die weiteren Möglichkeiten, die derzeitigen Kenntnisse der Mineralogie und der Hydratation der Zemente zu vertiefen.

Zementherstellung

Der Bericht von Rabot und Bosc enthält eine detaillierte Analyse der in den letzten Jahren gemachten Fortschritte bei der Zementherstellung, und zwar hauptsächlich in den folgenden Gebieten :

- Kontrolle der Zusammensetzung der Rohstoffe mit Hilfe des Verfahrens einer « vorhergehenden Homogenisierung » und der Durchführung systematischer Untersuchungen der Steinbrüche ;
- automatischer Betrieb der Brennöfen unter Verwendung von On-line Rechenanlagen ;
- Verwendung automatischer Vorrichtungen zur Probeentnahme während der verschiedenen Produktionsphasen und Anwendung einer Schnellanalyse (Röntgenfluoreszenz).

Weitere Fortschritte wurden bei der Forschung nach der Herabsetzung der bei der Zementherstellung benötigten Energie gemacht. Dabei wurde versucht, die Wassermengen, die aus den Brennöfen abgeführt werden, zu vermindern (Entwicklung von halbtrockenen und trockenen Verfahren).

Die physikalisch-chemische Analyse der Zemente

In dem Vortrag von Voinovitch und Louvrier werden die Grundsätze der verschiedenen Verfahren der physikalisch-chemischen Analyse dargelegt, die bei der Bestimmung der einzelnen Zementbestandteile verwendet werden. Es werden folgende Methoden besprochen :

- klassische Methode der chemischen Analyse : Komplexometrie, Volumetrie, Gewichtsanalyse, Potentiometrie, etc. Bei geschickter Zusammenstellung kann die Untersuchung von 5-7 Zementen an einer Arbeitsstelle und an einem Tag durchgeführt werden ;
- Verfahren, die auf der Röntgenfluoreszenz und den Quantenzahlen beruhen ;
- Emissionsspektrographie ;
- Verfahren aufgrund der atomaren Absorptionskoeffizienten.

Ausserdem wird auf bestimmte neuere Methoden (Thermometrie) hingewiesen.

In der Folge werden die Ergebnisse dieser verschiedenen Methoden — ihre Korrelation und ihre Genauigkeit — untersucht. Die Versuche zeigen, dass die nachstehenden Verfahren etwa die selben Resultate ergeben, und zwar :

- die klassische chemische Analyse (Schnellanalyse des LCPC),
- die Analyse mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz,
- die Analyse mit Hilfe der Absorptionskoeffizienten, und
- die Thermometrie.

In den folgenden Berichten wird die Anwendung der Röntgenstrahlen und der Mikrosonde bei der Bestimmung der Zusammensetzung und des mineralogischen Aufbaues der Zemente behandelt.

Prinzip der Untersuchung mit Röntgenstrahlen

Die Verfasserin, Frau Millet, beginnt ihren Beitrag mit einer Darstellung der allgemeinbekannten Brechungsgesetze der Röntgenstrahlen. Diese Gesetze bilden die Grundlage der — unter gewissen Bedingungen — quantitativen Bestimmung der Minerale, die in einem aus verschiedenen Mineralen zusammengesetzten Körper enthalten sind (« Methode des inneren Tichkörpers »). Die Anwendung dieses Verfahrens wird grundsätzlich bei der Mengenbestimmung der in den Zementen enthaltenen Trikalziumaluminate beschrieben. Dabei zeigen sich merkliche Unterschiede zwischen den Ergebnissen, die mit dem Verfahren der Brechung der Röntgenstrahlen erreicht werden, und den errechneten Werten nach Bogue. Die hauptsächlichen Unterschiede sind wahrscheinlich auf den unterschiedlichen kristallisationsgrad der Trikalziumaluminate zurückzuführen.

Automatische Anwendung der Röntgenfluoreszenz

Der Beitrag von Von Euw ist der Verwendung von Apparaten gewidmet, die auf der Grundlage der Röntgenfluoreszenz beruhen. Diese Apparate, die zu einem hohen Grad automatisiert und an Rechenanlagen angeschlossen sind, werden bei der Steuerung und Kontrolle moderner Zementfabriken verwendet. Aufgrund der Ergebnisse, die aus der ständigen Analyse der Rohstoffe gewonnen werden, wird die Mischung der Grundstoffe automatisch durchgeführt. Es bestehen jedoch einige Schwierigkeiten, und zwar : Herstellung von « Perlen », ausreichende Feinheit des Pulvers bei der Verwendung von Pastillen, Ausgleich der gegenseitigen Einwirkung einzelner Komponente. Diese Probleme sind weitgehendst gelöst, da zur Zeit die Automatisierung der Fabriken auf Grundlage dieses Verfahrens durchgeführt wird.

Kristallographie der Bestandteile der Portlandzementklinker

Die Verfasserin, Frau Regourd, beschreibt die Ergebnisse kristallographischer Untersuchungen der Bestandteile des Portlandzementes : die vier Hauptkomponenten C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF sind als feste Lösungen vorhanden ; ihre Kristallgitter sind die gleichen wie bei reinen Mineralen, oder ihnen sehr ähnlich. Die derzeitigen Kenntnisse der Struktur und des polymorphen Aufbaues der Klinkerminerale beruhen auf der gleichzeitigen Verwendung mehrerer hochentwickelter Verfahren : Verfahren mit Hilfe der Brechung der Röntgenstrahlen bei hoher Temperatur, thermische Differentialmikroanalyse, Spektroskopie mit infraroten Strahlen, Verwendung von normalen und Elektronenmikroskope Analyse mit der Elektronenmikrosonde.

Das reine C_3S Mineral kann zwischen normaler Zimmertemperatur und 1.100 °C sechs verschiedene allotropesche Formen annehmen, die alle der trigonalen Form ähnlich und bei hoher Temperatur stabil sind. Die Alite des Klinkers kristallisieren i.a. wie die monoklinen und trigonalen Formen des C_3S.

Im Gegensatz dazu sind die fünf Formen des C_2S verschieden. Die verschiedene Schichtung der Strukturmotive entspricht den kristallgitterarten. Die Belite kristallisieren i.a. in der abgeänderten β Form, äusserst selten in den α' und α Formen.

Die kubische Struktur des C_3A ist nicht bekannt. Die Trikalziumaluminate bilden feste Lösungen mit Aluminiumferriten in der Zwischenphase C_2 (A, F). Es ergibt sich eine mikrokristalline oder glasartige Phase, wenn die Temperatur der Klinkerherstellung bei schneller Härtung und einem Verhältnis $A/F > 1$ erhöht wird.

Die hydraulischen Eigenschaften der Klinkerbestandteile entsprechen ihrer Kristallstruktur und hängen von der irregulären Anordnung der Ca Ione und den leeren Stellen im Gitter ab.

Das Reaktionsvermögen aller C_3S Formen ist ähnlich. Jedoch können die Verzerrungen im Kristallgitter, die von der Art der fremden Ionen abhängen, und eventuelle Verschiebungen im Kristallgitter die hydraulischen Eigenschaften der Alite verändern.

Die fünf C_2S Formen haben verschiedene hydraulische Eigenschaften. Wenn man die verschiedenen β, α' und α Formen der C_2S Minerale stabilisiert, bestimmen die im Klinker nur gering vorhandenen anderen Komponenten die Änderung der Hydratationskinetik und die Eigenschaften der Belite.

Die Mikrosonde von Castaing

Terrier weist auf die ausserordentlichen Möglichkeiten hin, die die Mikrosonde von Castaing bieten kann (Mikroanalysator mit elektronischer Sonde).

Die Analyse mit der Mikrosonde von künstlichen Allitkristallen (3 CaO SiO_2 mit geringen anderen Bestandteilen) zeigt, dass das Silikat neben Kalzium, Silizium und Sauerstoff etwas mehr als 1 % Al_2O_3 und gewisse Mengen an Fe_2O_3 und MgO enthält, die dem Gehalt im Klinker proportional sind. Die Untersuchung der Belite (hauptsächlich 2 CaO SiO_2) zeigt, dass das Silikat etwa 5 % Oxyde einschliesst. Aluminium und Eisen verbinden sich teilweise mit den Silikaten ; ausserdem umschliessen die Aluminate eine geringe Menge SiO_2.

Während der Zementhydratation bilden sich von einem bestimmten Zeitpunkt an Silikatkörner, die sich nicht wieder auflösen. Dieser Zeitpunkt markiert die Grenze zwischen den topochemischen* Hydraten und den Zwischenhydraten. Etwa das Gleiche lässt sich bei den Hochofenschlacken feststellen. Puzzolanasche reagiert in der Rohmasse, wobei hydratisierte Silikate entstehen ; dagegen kristallisiert ein Teil des Aluminiums als Aluminate in den Zwischenphasen.

Die Gewichtsbestimmung der sekundären Bestandteile der Mischzemente

Musikas beschreibt das Verfahren der Trennung und Gewichtsbestimmung der sekundären Bestandteile (Schlacke, Asche, Puzzolan) von Mischzementen.

Die Trennung der verschiedenen Bestandteile kann mit Hilfe einer Zentrifuge durchgeführt werden. Diese Trennung wird an der 50/63 M Fraktion der Zemente unter Verwendung von schweren Flüssigkeiten, die variables spezifisches Gewicht haben, vorgenommen. Die Bestimmung der Menge eines bestimmten Elementes (z.B. Schwefel der Sulfate bei den Schlacken ; Eisen, das die Kieselsäure oder den Kalk bei den Klinkern ersetzt) gestattet die Berechnung der Bestandteile der ursprünglichen Mischung.

Die Formel von Bogue nach 40 Jahren

Deloye beschreibt zuerst, wie die Abweichungen der chemischen Analyse die Berechnung des Gehaltes an C_3A, C_3S, C_2S und C_4AF beeinflussen können. Danach diskutiert der Autor die rechnerische Analyse der Klinker, d.h. die Bestimmung der Alit – und Belitmengen mit Hilfe einer direkten chemischen Methode. Besonders die Auflösung der Silikate in Salizylsäure, die in Methanol gelöst ist, ergibt sehr gute Resultate. Die selektive Auflösung von C_3A scheint dagegen schwieriger zu sein.

Thermische Verfahren der Analyse

Longuet beschreibt die Möglichkeiten, thermische Methoden in der Zementchemie anzuwenden, und zwar :

- adiabatische und isotherme Kalorimetrie, deren Ergebnisse bei Massenbeton oder bei Untersuchungen der Hydratationskinetik sehr interessant sind ;
- direkte thermische Analyse ;
- thermische Differentialanalyse (ADT), die z.B. bei der Untersuchung** von Schlacken oder bei der Charakterisierung der verschiedenen polymorphen Formen der Silikate verwendet wird ;
- thermische Gewichtsanalyse (ATP), die z.B. bei der Gewichtsbestimmung der Sulfate und bei der Bestimmung der Aluminiumferritphase angewendet wird.

Die Bestimmung von Gips in Zementen mit Hilfe der Thermogravimetrie

Bernard zeigt aufgrund der durchgeführten Analysen insbesondere, dass Gips grundsätzlich im Zement vorhanden ist.

Die Anwendung der Spektrometrie mit Infrarotstrahlen bei Zementuntersuchungen

In dem Vortrag von Baron wird gezeigt, dass mit diesem Verfahren die einzelnen Phasen der Hydratation und deren Strukturänderungen bestimmt werden können. Ausserdem gibt das Verfahren über die Art der Bindung des Wassers mit dem Kristallgitter Aufschluss.

Die Hydratation der Portlandzemente

Sierra behandelt sowohl die verschiedenen Stufen des Abbindens und Erhärtens der hydratisierten Zemente, als auch die verschiedenen Hydratationstheorien. Er beschreibt insbesondere die Hydratation der Kalziumsilikate und die Bildung des Tobermoritgels, die mit Hilfe eines Abtastmikroskops beobachtet wird. Ausserdem werden die Probleme des Kohäsionsursprungs und der Bedeutung des Wassers diskutiert.

Normung und technische Gewährleistung der Zemente

Schliesslich geben Lézy und Parey einen Überblick über die Normung und die technische Gewährleistung der hydraulischen Bindemittel.

* Deren Form und Anordnung den Körnern der wasserfreien Bestandteile sehr ähnlich ist.

** d.h. bei der Untersuchung, wie die Glasbestandteile der Schlacken thermisch ausgeschieden werden können.

Resumen para los praticantes

El Laboratorio Central de Caminos y Puentes, organizó, con el concurso del centro de Estudio e Investigaciones de los aglomerantes hidráulico y del sindicato Nacional de Fabricantes de Cementos y cal, en el mes de marzo de 1969, en el Laboratorio Régional de Blois, una reunión en el transcurso de la cual se expusieren los progresos realizados en todo lo que concierne a la fabricación de los cementos y a su analísis químico y mineralógico.

Hemos juzgo útil el resumir aqui, con destino a los practicantes, los puntos mas importantes de los diferentes trabajos presentados en dicha reunión y cuyos artículos adjuntos dan el texto íntegro.

Si no les es posible leer la totalidad de los informes, aconsejamos que lean, a mas a mas del presente resumen, los siguientes textos : « Los cementos, generalidades, caracteristicas acción del ambiente » por el Sr Lafuma ; « La fabricación de los cementos » por los Sres Bosc y Rabot ; « Normalización y reglamentación de los cementos » por los Sres Lézy y Parey.

Los cementos, generalidades, características, acción del ambiente

El informe de Lafuma da un repaso a las generalidades sobre los cementos y a su comportamiento vis a vis de los agentes exteriores. Evócase el papel desempeñdo por los constituyentes mineralógicos de los cementos portland (silicato di y tricálcico, aluminato tricálcico y ferroaluminato tetracálcico) :

- resistencias finales en función del contenico de silicato tricálcico,
- problemas de alteración planteados por el aluminato tricalcico.

Descríbese, la hidratación de los cementos portland y las principales teorías (Le Chatellier, Michaelis) con ella relacionadas.

Lafuma expone luego las caractéristicas de los cementos compuestos y las propriedades de los cementos de escorias. Poniendo en evidencia el interes económico y las propriedades de resistencia a la alteración por aguas agresivas de los cementos de escorias. Abordase también el problema de los cementos aluminosos y de las precauciones que se han de tomar para su empleo.

Lafuma describe las perspectivas para mejorar los conocimentos sobre la mineralogía y la hidratación de los cementos.

La fabricación de los cementos

Rabot y Bosc resumen los progesos realizados estos últimos años en la fabricación de los cementos. Dichos progresos corresponden principalmente a los puntos siguientes :

- regulación de la composición de la materia prima, gracias a la técnica de « prehomogenización » y a la prospección sistemática de las canteras,
- automatización de la marcha de los hornos con la utilización de computadoras en linea,
- utilización de aparatos automáticos de toma de muestras durante las diversas fases de la fabricación, y de técnicas de análisis rápidos (fluorescencia X).

Se han realizado támbién otros progresos, en la búsqueda del modo de rebajar el consumo total técnico de la fabricación. Estas economias han sido buscadas en la disminución de las cantidades de agua que se han de evacuar durante la cocción (evolución hacia las fabricaciones por via seca y semi-seca).

El analisis físico-químico de los cementos

Voinovitch y Louvrier exponen los principios de varias técnicas de análisis físico-químicos que se pueden aplicar a la determinación de los elementos contenidos en los cementos. Tratase :

- de métodos clásicos de análisis químico : complejometria ; volumetria, gravimetria, potenciometria etc., una combinación judiciosa permite analizar en une sóla unidad de trabajo (un dia) 5 à 6 cementos,
- de la utilización de la fluorescencia X, utilización de cuantometros,
- de espectrografia de emissión,
- de la absorción atómica.

Se evocan también ciertos métodos muy recientes (termometria). Se pone en evidencia la correspondencia entre los resultados de estos diversos métodos y su precisión. La experiencia indica que es posible obtener resultados casi identicos entre :

- el analisis químico clásico (método LCPC),
- la fluorescencia X,
- la absorción atómica,
- la termometria.

Los informes que acto siguen conciernen a la utilización de los Rayos X y de la microsonda para precisar la composición mineralógica de los cementos.

Principio de la utilización de los Rayos X

Millet recuerda los principios de la difracción de los rayos X que permiten definir los minerales presentes en un cuerpo compuesto y de dosificarlos en ciertas condiciones (método de calibre intenso). Describe principalement la aplicación de este método a la dosificación del aluminato tricalcico en los cementos.

De ello destácase que existen diferencias notables entre los resultados obtenidos por difracción de rayos X y el calculo de la composición mineralógica según Bogue. Estas diferencias parecen ser debidas principalmente al grado variable de cristalización del aluminato tricalcico.

Utilización de la fluorescencia X automática

Von Euw consagra su informe a la utilización de los aparatos de fluorescencia X, muy automatizados, asociados a computadoras para la marcha y la regulación de fábricas modernas Trátase de realizar una mezcla automatica de materias primas a partir de los resultados de un análisis continuo de mezclas crudas.

Existen ciertas dificultades : fabricación de las « perlas », finura suficiente de los polvos para la utilización de las pastillas, corrección de los efectos inter-elementos — Estas dificultades pueden considerarse actualmente como resueltas puesto que las fábricas se estan automatizando segun este principio.

Cristalografia de los constituyentes del clinker del cemento-portland

Regourd describe los resultados de los estudios cristalográficos sobre los constituyentes del cemento portland : los cuatro principales constituyentes C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF, se hallan bajo la forma de soluciones solidas cuyas redes son idénticas o muy semejantes a las de los compuestos puros. El conocimiento actual de la estructura y del polimorfismo de los minerales del clinker, esta ligado al empleo simultaneo de varias técnicas de gran resolución : difracción X a temperatura alta, espectroscopia infraroja, microanálisis térmico diferencial microscopia óptica y electrónica, análisis con la microsonda electrónica.

C_3S presenta desde la temperatura ambiente hasta 1.100 °C seis formas alotropicas, muy vecinas todas de la forma trigonal estable a temperatura alta. Las alitas del clinker cristalizan generalmente con la forma monoclínica y trigonal del C_3S.

Por el contrario, las cinco formas del C_2S son diferentes. Las redes cristalinas son distintas y el amontonamiento de los motivos estructurales cambia de una variedad, a otra. Las Bélitas cristalizan generalmente con formas β modificadas, y muy raramente bajo las formas 2´ y α.

La estructura crítica del C_3A no es determinada. El aluminato tricálcico forma mas soluciones sólidas con las alumino ferritas de la fase intersticial C_2 (A, F). Una fase microcristalizada o vidriosa aparece asi que la temperatura de clinkerización es elevada, el temple rápido, el cociente A/F > 1.

Las propiedades hidráulicas de los constituyentes del clinker se hallan ligadas a su estructura cristalina : coordinación irregular de los iones Ca y presencia de agujeros en la red. Todas las formas de C_3S puro presentan una reactividad comparable. No obstante, distorsiones de la red debidas a la naturaleza de iones extraños y la presencia de dislocaciones pueden modificar el poder hidráulico de las alitas.

Las cinco formas de C_2S tienen propiedades hidráulicas diferentes. Al estabilizar las variedades β, α', α de C_2S, los compuestos menores presentes en el clinker hacen variar la cinetica de hidratación y las propiedades de la belita.

La microsonda de Castaing

Terrier evoca luego las enormes posibilidades que ofrece la microsonda de Castaing (microanalizador con sonda electrónica). El análisis de cristales de alita (3 CaO. SiO_2 con impurezas) industriales mediante la microsonda de muestra que el silicato encierra, a mas del calcio, del silicio del oxígeno, un poco mas del 1 % de Al_2O_3 y cantidades de Fe_2O_3 y MgO proporcionales a los contenidos de Fe_2O_3 y MgO del clinker. El estudio de las belitas (casi 2 $CaO.SiO_2$) indica que dicho silicato contiene casi 5 % de óxidos menores. El aluminio y el hierro se unen en parte a los silicatos y asi mismo una pequeña cantidad de silicio se incorpora a los aluminatos.

Durante la hidratación del cemento, el límite primitivo de los granos de silicato evoluciona sin desaparecer, y separa así los hidratos topoquímicos * de los hidratos intersticiales.

Ello ocurren tambien en ciertas proporcions con la escoria de altos homos. Las cenizas puzolanicas reaccionan en las pastas para formar silicatos hidratados, mientras que una parte de la alumina cristaliza en los intersticios bajo la forma de aluminato.

Dosificación de los constituyentes segundarios de los cementos compuestos

Musikas describe luego el método de separación y de dosificación de los constituyentes segundarios (escoria, cenizas, puzolanas) de los cementos compuestos.

La centrifugación de la fracción 50/63 μ de los cementos en líquidos pesados de densidad variable, permite separar los diversos constituyentes.

La dosificación de un elemento específico (azufre de los sulfuros para las escorias, hierro substituido al silicio y a la cal para los clinkeres), permite el calcular las proporciones de cada uno de los constituyentes en la mezcla inicial.

La fórmula de Bogue tiene 40 años

Deloye evoca ante todo la influencia de las diferencias entre análisis químicos sobre el cálculo de los contenidos potenciales de C_3A, C_3S, C_2S y C_4 AF. Abórdase luego el análisis racional de los clinkeres : trátase ahí de determinar, por un método químico directo, la alita y la belita de un clinker.

En particular, la solubilización de los silicatos en el ácido salícilico en presencia de metanol, dá muy buenos resultados. La disolución selectiva de C_3A parece plantear problemas mas delicados.

* Es décir cuya forma y situación son muy vecinas de las de los granos de constituyentes anidros.

Método térmico de análisis

Longuet describe las posibilidades de los métodos térmicos en la química de los cementos. Estos métodos son los siguientes :

- calorimetria adiabática o isotermica que dá resultados muy interesantes cuando se trata de hormigón de masa o cuando se estuadia la cinética de la hidratación,
- analisis térmico directo,
- análisis térmico diferencial (A.T.D.) utilizado por ejemplo en el estudio de la recalescencia** de las escorias y de la caracterización de las diversas formas polimorficas de los silicatos,
- análisis térmico ponderal (A.T.P.), empleo, por ejemplo en la dosificación de los sulfatos y de la fase alumino-ferrítica.

Dosificación del yeso en los cementos por termo-gravimetría

Bernard indica en particular que segun los análisis realizados, el yeso no está nunca ausente en el cemento.

** Estudio de la vitrificación de las escorias por fenómeno térmico.

La espectometría infraroja aplicada al estudio de los cementos

Baron demuestra que esta técnica permite identificar las fases y su modificación de estructura durante la hidratación. Dánse informes igualmente acerca de la naturaleza de las uniones del agua con la red cristalina.

La hidratación de los cementos portland

Sierra dá un repaso a las diversas etapas del fraguado y del endurecimiento de los cementos hidratados, asi como de las diversas teorias concernientes a la hidraulicidad. Describe en particular, la hidratación de los silicatos cálcicos y la formación del gel de tobermorita, observada mediante un microscopio (Stéréoscan).

Los problemas del origen de la cohesión y del papel despeñado por el agua se exponen igualmente.

Normalización y reglamentación de los cementos

Para finalizar, Lézy y Parey, citan la normalización y la reglamentación que conciernen a los aglomerantes hidraulicos.

Совещение по цементам - Аноотации для практиков

Центральная Лаборатория Автомобильных Мостов и Дорог с помощью Научно-Исследовательского Центра Гидравлических Вяжущих и Национального Синдиката Фабрикантов Цементов и Извести — организовала в марте 1969 г. в Региональной Лаборатории гор. Блуа совещание по вопросам прогрессивных методов производства цементов и методов химического и минералогического анализа цементных вяжущих.

Мы считаем полезным для производственников дать резюме основных моментов различных докладов, которые были сделаны на этом совещании; полный текст этих докладов дан в последующих статьях.

Если производственники не имеют возможность прочитать все доклады, мы советуем им не только ознакомиться с данной аннотацией, но также и со следующими статьями:

— ,,Цементы- общие понятия, характеристики, влияние среды'' г-на Лафюма (Lafuma).

— ''Нормирование и разработка технических правил'' г-д Лези и Парэ (Lezy. Parey).

— ''Производство цементов'' г-д Боск и Рабо (Bosc, Rabot).

Цементы; общие понятия, характеристики, влияние среды.

В своем докладе г-н Лафюма (Lafuma) дает общие сведения о составе цементов и о влиянии на них внешних факторов.

Кратко обсуждается роль минералогических составляющих портландцемента (двух и трехкальциевых силикатов, трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюминоферрита):

— влияние содержания трехкальциевого силиката на окончательную прочность;

— роль трехкальциевого алюмината в связи с коррозийным разрушением.

Дано описание процессов гидрации портландцементов и соответствующих, основных теорий (Ле Шателье, Михаэлиса).

Далее г-н Лафюма дает характеристику составных цементов и описывает свойства шлаковых цементов. Выявлены экономическое преимущество добавок и коррозийная устойчивость шлако-портландцементов.

Рассмотрен также вопрос глиноземлистых цементов и мер предосторожности при их использовании.

Г-м Лафюма описаны перспективы улучшения наших знаний в отношении минералогии и гидратации цементов.

Производство цементов.

Г-да Рабо и Боск (Rabot et Bosc) подводят итог успехам, достигнутым за последние годы в производстве цементов. Эти достижения в основном касаются:

— регулирования составов сырых смесей методом ,,предварительной гомогенизации'' и систематическим обследованием карьеров;

— автоматизации управления работой печей благодаря включению в линию Э В Ц М;

— применения автоматических пробоотборников на различных стадиях производства и применения скоростных методов анализа (рентгеновская флюоресценция).

Другие достижения отмечены в отношении понижения термического баланса производства. Экономию стремились получить за счет уменьшения количества воды, которую следует удалять во время обжига клинкера (развитие технологии полусухого и сухого обжига шламов).

Физико-химический анализ цементов.

Г-да Войнович и Луврие (Voïnovitch, Louvrier) излагают принципы различных методов физико-химического анализа, которые можно применять для определения химических элементов, входящих в состав цемента. Речь идет:

— о классических методах химического анализа: комплексометрии, объемном методе, гравиметрии, потенциометрии и пр. Разумное комбинирование методов позволяет за одну рабочую смену проанализировать 5-7 цементов;

— о применении ренгеновской флюоресценции и квантометров;

— о спектрографии эмиссии;

— об атомной абсорбции.

Упомянуты также некоторые совсем новые методы (термометрия).

Выявлено соответствие между результатами этих различных методов и указана их точность. Опыт показал, что можно получить почти идентичные результаты, применяя следующие методы:

— классический химический анализ (экспресс-метод ЦЛАМД'а),

— рентгеновскую флюоресценцию,

— атомную абсорбцию,

— термометрию.

Следующие доклады касаются применения рентгеновских лучей и микрозонда с целью уточнения состава цементов и их минералогии.

Основы рентгеновского метода диффракции.

Г-жа Мийэ (Millet) дает краткое изложение основных явлений диффракции рентгеновских лучей, которые позволяют определять минералы, находящиеся в составе вещества и, при известных условиях, дозировать их (метод внутреннего эталона).

Она главным образом описывает применение этого метода для дозирования трехкальциевого алюмината в цементе. Результаты показали, что между значениями, полученными диффракцией рентгеновских лучей и результатами расчета минералогического состава по Богу — есть существенная разница.

Это повидимому объясняется главным образом различной степенью кристаллизации трекальциевого алюмината.

Применение автоматического метода анализа рентгеновской флюоресценцией.

Г-н фон Эв (Von Euw) докладывает о применении приборов рентгеновской флюоресценции, высокоавтоматизированных в сочетании с ЭВЦМ для управления работой и для регулирования современных цементных заводов. Задача заключается в автоматическом получении смеси сырьевых веществ, исходя из результатов непрерывного анализа шлама. Представляются некоторые трудности: изготовление ,,бусинок'', недостаточная тонкость порошка для использования таблеток, корректировка межэлементного эффекта. Поскольку некоторые заводы теперь атоматизируются по этому принципу — можно считать, что эти затруднения устранены.

Кристаллография клинкерных компонентов портландцемента.

Доклад г-жи Регур (Regourd) посвящен результатам кристаллографического исследования компонентов портландцемента; основные четыре компонента C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF находятся в виде твердых растворов; их кристаллические решетки идентичны или очень схожи с решетками чистых соединений. Современные знания в отношении структуры и полиморфизма клинкерных минералов обусловлены совместным применением нескольких способов анализа, обладающих высокой разрешающей способностью: рентгенодиффракции при высокой температуре, дифференциального микроанализа, инфракрасной спектроскопии, оптической и электронной микроскопии, анализа при помощи электронного микрозонда.

В интервале температур от комнатной до 1 100° Ц чистый C_3S принимает шесть аллотропических форм, которые все мало отличаются от тригональной; он устойчив при высокой температуре. Алиты обычно кристаллизуются в моноклинической и тригональной формах C_3S.

Зато C_2S имеет пять различных форм. Кристаллические решетки различны, а упаковка структурных групп меняется от одной разновидности к другой. Белиты обыкновенно кристаллизуются в измененных β-формах, реже в α'- и α- формах.

Кубическая структура C_3A не определена. Трехкальциевый алюминат дает в сочетании с алюмоферритами промежуточной фазы $C_2(A,F)$ — твердые растворы. При высокой температуре клинкеризации, быстром охлаждении и отношении $A/F > 1$ возникает микрокристаллическая или остеклованная фаза.

Гидравлические свойства клинкерных компонентов зависят от их кристаллической структуры: неупорядоченной координации ионов Ca и от наличия атомных дырок в решетке.

Все формы чистого C_3S обладают сравнимой реактивностью. Однако искажения решетки, вызванные посторонними ионами и наличие дислокаций могут изменить гидравлическую способность алитов.

Пять форм C_2S имеют разные гидравлические свойства. Стабилизируя β-,α'- и α-разновидности C_2S, второстепенные соединения, находящиеся в клинкере, влияют на кинетику гидратации и на свойства белита.

Микрозонд Кастэна.

Далее г-н Террье (Terrier) кратко обсуждает очень большие возможности, которые предоставляет микрозонд (микроанализатор с электронным зондом) — Кастэна (Castaing).

Анализ при помощи микрозонда кристаллов алита ($3\ CaO.\ SiO_2$ с примесями), полученных в производственных условиях показал, что кроме кальция и кислорода этот силикат содержит немного больше 1 % Al_2O_3 и количества Fe_2O_3 и MgO пропорциональные содержанию Fe_2O_3 и MgO в клинкере. Исследование белитов (примерно $2\ CaO.\ Si\ O_2$) показывает, что этот силикат содержит около 5 % второстепенных окислов. Алюминий и железо частично соединяются с силикатами; точно так же небольшое количество кремнезема смешивается с алюминатами.

Во время гидрации цемента первоначальные границы зерен силиката меняются, но не исчезают; они отделяют топохимические гидраты (*) от гидратов промежуточных.

То же самое в некоторой степени происходит и для доменного шлака. Пуццолановые золы реагируют в цементном тесте образуя силикатные гидраты, тогда как в промежутках часть кремнезема кристаллизуется в виде алюмината.

Количественное определение второстепенных компонентов в составных цементах.

Г-н Мюзикас (Musikas) дает затем описание метода разделения и количественного определения второстепенных компонентов (шлака, золы уносов, пуццолана) в составных цементах.

Центрифугирование фракции цемента с размером зерен 50-63 микрона в тяжелых жидкостях различного удельного веса позволяет сепарировать различные компоненты. Количественное определение специфического химического элемента (серы, сернистых соединений для шлака, железа, замещающего кремний или кальций для клинкера) позволяет вычислить содержание каждого компонента в исходной смеси.

Сорокалетие формулы Бога.

Сперва г-н Делуа (Deloye) обсуждает вопрос влияния отклонений результатов химического анализа на расчет потенциальных содержаний C_3A, C_3S, C_2S и C_4AF. Затем рассмотрен вопрос рационального анализа клинкеров: речь идет о химическом методе прямого определения алита и белита в клинкере. Растворение силикатов салициловой кислотой в метаноловой среде дает в частности очень хорошие результаты. Селективное растворение C_3A повидимому сопряжено с решением более сложных задач.

Термические методы анализа.

Г-н Лонгэ (Longuet) описывает возможности термических методов анализа в химии цементов. Эти методы следующие:

— адиабатическая или изотермическая калориметрия, дающая очень интересные результаты, когда дело касается бетонных масс или изучения кинетики гидратации,

— прямой термический анализ,

— дифференциальный термический анализ, который применяется например при изучении повторного отжига (*) шлаков и для получения характеристик различных полиморфных форм силикатов,

— термо-весовой анализ, к которому прибегают например при количественном определении сульфатов и алиминоферритной фазы.

Термогравиметрическое определение гипса двуводного и полуводного в цементах.

Г-н Бернар (Bernard) показывает в частности, что, судя про проведенным анализам, в цементе всегда есть полуводный гипс.

Применение инфракрасной спектрометрии для исследования цементов.

Г-н Барон (Baron) показывает, что этот метод позволяет идентифицировать фазы и их струкурные изменения при гидратации. Метод дает также сведения о природе связей воды с кристаллической решеткой.

Гидратация портландцементов.

Г-н Сиерра (Sierra) дает краткое описание различных стадий схватывания и твердения гидратированных цементов, равно как и различных теорий гидравличности. Он особо останавливается на вопросах гидратации кальциевых силикатов и образования тоберморитных гелей, которое наблюдалось при помощи сканирующего микроскопа (Стереоскан). Изложены также вопросы происхождения сцепления и роли воды.

Нормирование и разработка технических правил.

Наконец г-да Лези и Парэ дают краткий обзор вопросов нормирования и разработки технических правил в отношении к гидравлическим вяжущим.

(*) - т.е. гидраты, форма и расположение которых очень близки к форме и расположению зерен безводных компонентов.

(*) - Исследование расстеклования доменных шлаков термическим процессом.

PHOTOGRAPHIES :

Couverture et intérieur :

- *Établissements Poliet et Chausson.*
- *Société Lafarge.*
- *Société Fives-Lille-Cail.*
- *Société des Ciments Français.*
- *Le C.E.R.I.L.H.*
- *Laboratoire Régional de Blois.*

Maquettes : Service des Publications du L.C.P.C.